

# RECHERCHES SUR LA VOLATILITÉ DES SELS DE MERCURE

---

## THÈSE

Présentée et publiquement soutenue  
devant la Faculté de Pharmacie de Montpellier

le 18 Mars 1948

par

Paule HORTALA

POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER  
(mention : Pharmacie)

---

JURY

} MM. JAULMES, Professeur, *Président*.  
CASTEL, Professeur, *Assesseur*.  
MONNIER, Professeur, *Assesseur*.

---

1948

IMPRIMERIE DES DERNIÈRES NOUVELLES DE STRASBOURG  
MONTPELLIER



Recherches  
sur la volatilité  
des sels de mercure



# RECHERCHES SUR LA VOLATILITÉ DES SELS DE MERCURE

## THÈSE

Présentée et publiquement soutenue  
devant la Faculté de Pharmacie de Montpellier  
le 18 Mars 1948

par

Paule HORTALA

POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER  
(mention : Pharmacie)

JURY

{ MM. JAULMES, Professeur, *Président*.  
CASTEL, Professeur, *Assesseur*.  
MONNIER, Professeur, *Assesseur*.

1948

IMPRIMERIE DES DERNIÈRES NOUVELLES DE STRASBOURG  
MONTPELLIER

# Faculté de Pharmacie de Montpellier

## ADMINISTRATION

|                              |                     |
|------------------------------|---------------------|
| MM.                          |                     |
| E. CANALS (I. P. ☉).....     | Doyen.              |
| P. JAULMES (I. P. ☉).....    | Assesseur.          |
| G. TOURRETTE (I. P. ☉) ..... | Secrétaire.         |
| L. BONNET (I. P. ☉) .....    | Secrétaire-adjoint. |

## DOYENS HONORAIRES

|                             |                           |
|-----------------------------|---------------------------|
| M. G. MASSOL (☼, I. P. ☉ ☼) | A. ASTRUC (O. ☼, I. P. ☉) |
|-----------------------------|---------------------------|

## PROFESSEURS HONORAIRES

|                                                                             |  |
|-----------------------------------------------------------------------------|--|
| MM.                                                                         |  |
| M. MOUSSERON (I. P. ☉), professeur à la Faculté des Sciences à Montpellier. |  |
| A. FAUCON (O. ☼, I. P. ☉)                                                   |  |

## PROFESSEURS

|                               |                                            |
|-------------------------------|--------------------------------------------|
| MM.                           |                                            |
| C. HOLLANDE (☼, I. P. ☉)..... | Zoologie et microbiologie.                 |
| E. CANALS (I. P. ☉).....      | Physique.                                  |
| P. JAULMES (I. P. ☉) .....    | Analyse et toxicologie.                    |
| R. DOLIQUE (I. P. ☉) .....    | Chimie minérale et pharmacie industrielle. |
| J. GIROUX .....               | Pharm. galénique et pharmacodynamie.       |
| R. GRANGER .....              | Chimie organique pharmaceutique.           |
| P. CASTEL (I. P. ☉) .....     | Pharmacie chimique.                        |
| J. SUSPLUGAS (A. ☉) .....     | Botanique et matière médicale.             |
| P. MONNIER (A. ☉) .....       | Chimie Biologique.                         |

## MAITRE DE CONFÉRENCE

|                      |                      |
|----------------------|----------------------|
| M. C. BESSIERE ..... | Sciences naturelles. |
|----------------------|----------------------|

## CHARGÉS DE COURS COMPLÉMENTAIRES

|                            |                             |
|----------------------------|-----------------------------|
| MM.                        |                             |
| E. CANALS (I. P. ☉).....   | Hydrologie.                 |
| P. JAULMES (I. P. ☉) ..... | Toxicologie.                |
| R. DOLIQUE (I. P. ☉) ..... | Pharmacie industrielle.     |
| J. SUSPLUGAS (A. ☉) .....  | Botanique.                  |
| P. MONNIER (A. ☉) .....    | Physiologie.                |
| L. ASTRUC .....            | Législation pharmaceutique. |
| C. BESSIERE .....          | Zoologie et Cryptogamie.    |

## CHEFS DE TRAVAUX PRATIQUES

|                                          |                      |
|------------------------------------------|----------------------|
| MM.                                      |                      |
| L. FARRÉ (I. P. ☉) .....                 | Chimie et Pharmacie. |
| R. MARIGNAN .....                        | Physique.            |
| M <sup>me</sup> G. HOLLANDE (A. ☉) ..... | Microbiologie.       |
| G. LIQUIÈRE .....                        | Chimie.              |
| M. LALAURIE (chargé des fonctions)       | Histoire naturelle.  |

NOTA. — La Faculté de Pharmacie n'accepte la responsabilité d'aucune des opinions émises par les candidats dans les Thèses ou Synthèses qui sont présentées.



A LA MÉMOIRE DE MES GRANDS-PARENTS

A MA GRAND-MÈRE

A MA MÈRE

A MON PÈRE

A TOUS MES AMIS

A MONSIEUR LE PROFESSEUR DUMAS

Directeur du Service de Microbiologie de l'Institut Pasteur.

A MON MAÎTRE ET PRÉSIDENT DE THÈSE  
MONSIEUR LE PROFESSEUR JAULMES,

Professeur de Chimie Analytique et de Toxicologie à la Faculté de  
Pharmacie de Montpellier.

A MONSIEUR LE PROFESSEUR CASTEL,

Professeur de Pharmacie Chimique à la Faculté de Pharmacie de  
Montpellier.

A MONSIEUR LE PROFESSEUR MONNIER,

Professeur de Chimie Biologique à la Faculté de Pharmacie de  
Montpellier.



## AVANT-PROPOS

*Avant d'exposer ce travail, je tiens à exprimer toute ma gratitude à mon Maître. M. le Professeur JAULMES, pour le dévouement constant dont il fit preuve à mon égard.*

*Le dynamisme persuasif, la patience indulgente dont il ne se départit jamais, ont été pour moi les meilleurs des réconforts au cours de recherches bien souvent décevantes. Dans ces conditions difficiles, M. le Professeur JAULMES a toujours été le guide le plus sûr et le plus averti, alliant la plus haute compétence à la plus grande modestie. Aussi le remercierai-je très simplement en l'assurant de ma profonde reconnaissance.*

*Je tiens à remercier également M. le Professeur CASTEL de l'honneur qu'il me fait en acceptant de siéger à ce jury et plus particulièrement encore de la bienveillance qu'il n'a jamais cessé de me témoigner au cours de mes années d'études.*

*Ce m'est une grande joie de compter aujourd'hui M. le Professeur MONNIER parmi les membres de ce jury. Qu'il me soit permis de lui faire savoir combien j'apprécie ses conseils éclairés, combien je suis sensible à l'extrême amabilité qu'il me manifeste en toutes circonstances et de lui dire publiquement : « MERCI ».*

*A tous mes Maîtres de la Faculté de Pharmacie dont l'expérience et la compétence m'ont été d'un si précieux enseignement, j'adresse ma respectueuse gratitude.*



## INTRODUCTION

Par suite de sa grande volatilité, la recherche toxicologique du mercure est restée difficile. Alors que la méthode azotosulfurique habituelle de destruction de la matière organique donne d'excellents résultats pour la recherche et le dosage de la plupart des éléments minéraux, elle se montre très peu satisfaisante et inacceptable dans le cas du mercure (pertes au moins égales aux deux tiers). La température élevée exigée par la destruction de la matière organique par les acides employés est des plus propices à la volatilisation du mercure.

Guidés par le souci de réduire, sinon d'éviter, de telles pertes, les auteurs ont essayé de réaliser une destruction suffisante bien que moins complète en abaissant la température, par macération nitrique préalable (1), par l'emploi de catalyseurs ou par l'emploi d'agents destructeurs opérant à basse température (chlore naissant, oxydation en milieu basique par l'hypochlorite de soude) mais ces méthodes restent difficiles et donnent des résultats encore quelque peu erronés ou même ne permettent pas de retrouver des traces très faibles de mercure.

Mais les diverses études de nos prédécesseurs font ressortir l'intérêt d'une minéralisation à température aussi basse que possible, car, si le mercure métallique est volatil, il l'est bien plus encore à l'état de sels (chlorure mercurique surtout), forme sous laquelle on le trouve dans le milieu de destruction.

Malgré toutes les précautions prises et l'emploi des méthodes au chlore naissant où on opère à des températures au plus égales à 100° il y a toujours des pertes plus ou moins fortes, mais appréciables, même dans les meilleures techniques qui ont été décrites.

Étudier la volatilité du mercure, la mesurer, observer ses variations dans différentes conditions est le premier objet de nos recherches.

Et cela dans le double but : tout d'abord de déterminer les causes qui le font échapper à l'analyse et d'indiquer les conditions physico-chimiques où sa volatilisation sera évitée, ou tout au contraire, d'étudier les conditions dans lesquelles cette volatilisation deviendra totale, si bien qu'on pourra alors l'extraire par entraînement à la vapeur d'eau ou par tout autre corps entraîneur en faisant entrer ainsi le mercure dans la classe des toxiques volatils ; ainsi pourra être évitée la destruction de la matière organique.

(1) VITTE (G.). Contribution à l'étude de l'hydrargyrum cum creta et à la recherche toxicologique du mercure. *Thèse Doct. Pharm.*, Bordeaux, 1930. p. 39.

Dans une première partie, après avoir réalisé quelques essais préliminaires, nous nous emploierons à mesurer très exactement la volatilité de différents sels de mercure, faisant varier sans cesse leur concentration ainsi que la nature de leur solvant.

La deuxième partie de notre travail sera consacrée à l'étude de l'évaporation des solutions aqueuses de sels de mercure : évaporation modérée sans aller à siccité tout d'abord, évaporation poussée au-delà de la siccité ensuite.

Mais auparavant, il nous était indispensable de préciser très exactement les méthodes que nous devons employer pour doser le mercure, de nous habituer à les employer et d'en contrôler la fidélité.

## CHAPITRE PREMIER

### DOSAGE DU MERCURE

L'étude préalable du dosage du mercure a nécessité beaucoup de recherches de notre part et un très grand nombre d'essais, étant donné que nous voulions doser, tantôt avec une grande précision relative des quantités assez importantes de mercure, tantôt au contraire déceler des quantités extrêmement petites de ce métal par des procédés microchimiques divers.

Ces recherches ont été longues puisqu'un grand nombre de procédés de dosage pour résoudre ces différents problèmes ont été indiqués par de nombreux auteurs.

### ETUDE DU DOSAGE DU MERCURE - II

#### Dosage des quantités de mercure supérieures au milligramme

##### Méthode au chlorure stanneux.

Nous avons d'abord essayé de doser le mercure par volumétrie en employant une solution titrée de chlorure stanneux. Lorsqu'on verse une solution titrée de chlorure stanneux dans une solution de sel mercurique on observe tout d'abord un précipité de chlorure mercurieux suivant la réaction :



et ce n'est que lorsque tout le Hg-II est réduit en Hg-I que l'addition d'une petite quantité de chlorure stanneux provoque l'apparition d'une coloration gris noir due à la réduction du chlorure mercurieux en mercure.

Nous avons suivi la technique décrite par DENIGÈS, CHELLE et LABAT dans son traité (1).

Malgré l'addition de solution d'acétate d'ammonium préconisée par ces auteurs en vue d'éviter l'action retardatrice de l'acide chlorhydrique de la solution stanneuse sur le virage, nous n'avons pu obtenir une proportionnalité rigoureuse entre les volumes de chlorure stanneux utilisés et le titre en mercure.

(1) DENIGÈS, CHELLE et LABAT. *Précis de chimie analytique*. Maloine. Paris, 1930, 1, p. 715.

De plus, lorsque nous avons voulu doser les solutions diluées de mercure, la formation d'oxychlorure stanneux est venue troubler notre dosage.

Nous avons donc abandonné ces essais.

### Méthode iodométrique après réduction par le formol en milieu alcalin.

Le procédé de JEAN (1) qui consiste à réduire les sels de mercure en mercure métallique par le formol en milieu sodique, à doser le mercure ainsi précipité par l'action d'un excès d'iode en milieu acétique et à doser ensuite l'excès d'iode en milieu chlorhydrique par le thiosulfate, ne nous a pas donné non plus de rigoureuses proportions entre la quantité de mercure et le volume des solutions titrantes utilisées, malgré un grand nombre d'essais dans lesquels nous avons cherché quelles pouvaient être les concentrations optima des divers réactifs.

C'est ainsi que si nous employons comme agent réducteur :

5 cm<sup>3</sup> de formol à 40 pour 100

10 cm<sup>3</sup> de lessive de soude à 40 pour 100

nous agitons et laissons au repos trois minutes puis nous ajoutons :

15 cm<sup>3</sup> d'acide chlorhydrique environ 10 N

5 cm<sup>3</sup> d'iode N/10

nous décelons 7 mg 2 de mercure pour 7 mg 4 de mercure renfermés dans 120 cm<sup>3</sup> de solution de chlorure mercurique. Pour augmenter le rendement de l'opération et l'amener à 100 pour 100 nous avons vainement essayé d'augmenter ou de diminuer les quantités de réactifs réducteurs, leurs proportions respectives, la durée du contact : nous n'avons jamais obtenu de meilleurs résultats. Le plus souvent ils ont été bien plus mauvais, par exemple avec :

10 cm<sup>3</sup> de formol à 40 pour 100

20 cm<sup>3</sup> de lessive de soude à 40 pour 100

contact 15 minutes, puis addition de :

30 cm<sup>3</sup> d'acide chlorhydrique environ 10 N

5 cm<sup>3</sup> d'iode N/10

nous n'avons décelé que 5 mg 4 de mercure pour une prise d'essai identique à la précédente.

### Méthode gravimétrique.

Découragés par ces deux essais peu satisfaisants de dosage du mercure, nous avons donné la préférence à la méthode gravimétrique que nous allons décrire maintenant avec quelques détails car c'est celle que nous avons utilisée de façon constante dans toute la suite de ces recherches, après en avoir vérifié très scrupuleusement la fidélité.

On précipite à froid le mercure-II de ses solutions légèrement chlorhydriques par barbotage d'un courant d'hydrogène sulfuré (bulle à bulle) durant quinze à vingt minutes. La solution est ainsi saturée en

(1) JEAN (M.), Dosage de petites quantités de mercure, *Thèse Doct. Pharm.*, Bordeaux, 1931, p. 19.

hydrogène sulfuré et la précipitation du mercure totale. Après repos de quelques heures on recueille le précipité sur creuset de Schott préalablement taré en s'aidant de la trompe à eau. On l'entraîne en totalité sur le filtre par de l'eau sulfhydrique préparée extemporanément avec laquelle on effectue plusieurs lavages. On sèche à l'étuve à 105 ou 110° durant deux heures et on pèse après refroidissement à l'exsiccateur. Cette technique nous permet de retrouver intégralement la quantité de mercure mise en jeu lorsque celle-ci est de l'ordre de 100 mg. Toutefois, il nous est arrivé même de retrouver des poids de mercure supérieurs à ceux de nos prises d'essai, excédent dû à la présence de soufre entraîné par le précipité de sulfure mercurique et venant indûment en augmenter le poids. Nous avons annulé cette cause d'erreur par des lavages successifs à l'aide d'alcool à 95° redistillé, de quelques gouttes d'éther, de sulfure de carbone récemment rectifié, puis à nouveau de deux ou trois gouttes d'éther et d'alcool à 95° redistillé.

Ainsi, le soufre colloïdal et les composés polysulfurés augmentant le poids du sulfure mercurique et obstruant les pores du filtre sont éliminés.

Cette excellente méthode de dosage du mercure nous a semblé tout d'abord strictement réservée au dosage de quantités assez importantes, supérieures à 100 mg. Mais en utilisant un microcreuset filtrant au lieu du creuset ordinaire et en employant une balance de haute précision donnant le 1/100 mg nous avons pu doser avec beaucoup de précision jusqu'à 2 mg de mercure dans 100 cm<sup>3</sup> de solution, soit 20  $\gamma$  par cm<sup>3</sup>.

Cette méthode est capable de doser 500  $\gamma$  dans 20 cm<sup>3</sup>, au-dessous de cette concentration l'hydrogène sulfuré ne fournit plus après repos un précipité susceptible d'être amené sur un filtre mais des particules extrêmement ténues dispersées dans le milieu qu'il est impossible de rassembler même après un repos prolongé de vingt-quatre heures.

### Dosage des quantités de mercure inférieures au milligramme

Nous avons renoncé après quelques essais malheureux à la méthode volumétrique au chlorure stanneux qui nous a donné des résultats encore plus aberrants que précédemment lorsqu'il s'agissait de doser des quantités de mercure assez importantes.

Nous avons donc eu recours à la colorimétrie et surtout à l'opacimétrie en essayant de déterminer quelle est la plus apte à nous satisfaire pour tous nos microdosages.

#### **Microdosage par l'hydrogène sulfuré.**

Un procédé sensible, employé pour doser en toxicologie de très faibles traces de mercure, consiste à faire passer un courant d'hydrogène sulfuré dans la solution mercurielle et à évaluer l'intensité de la coloration noire que communique au milieu la présence d'un précipité de sulfure mercurique.

En vue de permettre des comparaisons colorimétriques plusieurs auteurs et en particulier KOHN-ABREST (1), ont stabilisé la suspension de

---

(1) KOHN-ABREST (E.). *Précis de toxicologie*, Doin, Paris, 1930, p. 154.

sulfure mercurique en ajoutant à la liqueur une solution ammoniacale de gomme arabique. Le milieu doit alors être alcalin car la gomme est altérée, elle brunit, sous l'action de l'acidité et c'est pour empêcher que l'oxyde de mercure ne précipite en milieu alcalin qu'on le transforme en anion iodomercurique par addition d'iodure de potassium.

Nous avons essayé ce procédé dans différentes conditions et en particulier en nous plaçant dans celles qui seront réunies lorsque nous devrons titrer nos distillats provenant de solutions diluées de mercure. Nous avons opéré sur 10 cm<sup>3</sup> renfermant 100 et 200 γ de mercure. Ces quantités sont très bien décelées par l'hydrogène sulfuré en milieu chlorhydrique N/20.

Nous notons qu'une coloration jaune brun apparaît mais qu'il n'y a qu'une très faible différence entre les teintes obtenues avec 100 et 200 γ.

Si nous opérons sur les mêmes quantités de mercure diluées non pas à 10 mais à 100 cm<sup>3</sup>, il ne nous est plus possible d'apercevoir le moindre changement dans la coloration de la solution, et cela, que l'on se place en milieu acide chlorhydrique N/20, en milieu neutre, ou en milieu ammoniacal et en présence d'iodure de potassium, même si l'on sature la solution d'hydrogène sulfuré pendant vingt ou trente minutes.

Nous avons rejeté ce procédé comme n'étant pas suffisamment sensible (il ne peut déceler en effet 200 γ dans 100 cm<sup>3</sup>) et comme ne donnant pas des dosages colorimétriques satisfaisants pour des quantités de l'ordre de 100 à 200 γ dans 10 cm<sup>3</sup>.

#### Microdosage par la diphénylcarbazide.

Un procédé souvent indiqué pour rechercher le mercure consiste à épuiser une solution aqueuse mercurique par une solution benzénique de diphénylcarbazide ou réactif de CAZENEUVE. En milieu tamponné par l'acétate de soude, le mercure passe en solution benzénique qui prend une couleur violette.

Ce procédé nous a paru très séduisant parce qu'il est susceptible a priori d'extraire ou de réunir le mercure dans un petit volume de solution benzénique d'une solution où il se trouve très disséminé.

Nous avons essayé cette méthode de la façon suivante : dans quatre ampoules à décantation nous avons placé 40, 96, 125 et 150 γ de chlorure mercurique dissous respectivement dans 65, 140, 70 et 120 cm<sup>3</sup> d'eau. Nous ajoutons 1 g d'acétate de soude pour ramener le pH à 8,5 et nous agitions avec 10 cm<sup>3</sup> de solution benzénique de diphénylcarbazide à 2 pour 100 (solution saturée à froid en réactif). Après repos et décantation, nous lavons une deuxième fois la solution avec 5 cm<sup>3</sup> de solution de diphénylcarbazide. Nous réunissons les solutions benzéniques et nous comparons les teintes.

On observe une teinte violette assez intense et croissante.

Ce procédé s'est révélé capable de déceler environ 100 γ de mercure dans 100 cm<sup>3</sup> soit 1 γ par cm<sup>3</sup>. Nous ne l'avons pourtant pas adopté pour plusieurs raisons :

La présence de l'ion Cl<sup>-</sup> diminue la sensibilité : or nous avons surtout étudié la volatilité du chlorure mercurique.

La tonalité de la teinte est différente dans certains cas sans que nous n'ayons pu nous expliquer les causes de cette variation.

Enfin et surtout, ce réactif est extrêmement sensible à l'action oxydante de l'air; en quelques heures il devient rouge pourpre intense, comme l'avaient d'ailleurs signalé tous les auteurs qui nous ont précédés. Cette oxydation est assez rapide pour gêner l'extraction quantitative de minimes quantités de mercure en solutions très étendues.

Même en remplissant l'ampoule à décantation par du gaz carbonique, nous n'avons pas pu éliminer cette cause d'erreur.

Il est possible que cette cause d'erreur qui nous a beaucoup gênés, soit due à une diphénylcarbazine contenant une impureté que nous n'avons pas réussi à éliminer. Notre diphénylcarbazine était cependant un produit Prolabo.

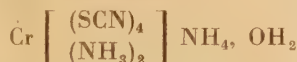
### Microdosage par l'iodure de potassium.

Si on ajoute une solution diluée d'iodure de potassium (1 pour 100) à une solution de sel mercurique, on observe un précipité rouge d'iodure mercurique. Comme tout excès de réactif aurait pour effet de redissoudre le précipité, DENIGÈS (1) a remplacé la solution d'iodure de potassium par une solution d'iodomercure de potassium déjà saturée d'iodure mercurique. Ainsi est évité tout danger d'excès de réactif précipitant en même temps que la sensibilité est doublée puisque le précipité formé provient par moitié du mercure à doser et par moitié du mercure du réactif.

Toutefois, ce procédé ne peut pas déceler moins de 40 mg de mercure par litre d'après DENIGÈS. Il est donc insuffisamment sensible.

### Microdosage par le sel de Reinecke.

Le sel de REINECKE (chromidiammonitétrasyulfocyanure d'ammonium)



donne avec le mercure un reineckate de mercure



La faible proportion de mercure renfermée dans ce précipité (23,9 pour 100) confère a priori à cette méthode une grande sensibilité.

Pour des quantités supérieures à 100 γ par cm<sup>3</sup>, on a un précipité qui se sédimente facilement; pour des quantités inférieures à cette limite, on a un louche formant des ondes moirées par agitation. Cette suspension relativement stable se prête bien à des observations opacimétriques.

### Préparation du réactif.

C'est une solution aqueuse de sel de REINECKE à saturation (environ 2 pour 100).

|                       |                             |
|-----------------------|-----------------------------|
| Sel de REINECKE ..... | 1 g                         |
| Eau .....             | Q. S. p. 50 cm <sup>3</sup> |

(1) DENIGÈS *Bull. Soc. Pharm.*, Bordeaux, 1930, p. 207.

La poudre est placée sur un filtre où l'on fait passer en deux fois les 50 cm<sup>3</sup> d'eau. On filtre au moment de l'emploi.

Cette solution se détruit en trois jours, d'où nécessité de la renouveler fréquemment.

### Technique

MOREAU indique dans sa thèse (1) d'employer les réactifs de la manière suivante :

pour 5 cm<sup>3</sup> de solution mercurique

5 gouttes d'acide chlorhydrique concentré

5 gouttes de solution de sel de REINECKE à 2 pour 100.

Toutefois, une concentration deux fois moindre en sel de REINECKE nous paraît favorable puisqu'elle nous facilite la comparaison opacimétrique sans atténuer l'intensité du trouble obtenu.

### Influence de l'acidité du milieu.

Nous nous sommes rendus compte que l'acidité chlorhydrique a une très grande influence sur la sensibilité de la réaction comme le montre la série de réactions suivantes :

Nous prenons 10 cm<sup>3</sup> d'une solution contenant 100 γ de chlorure mercurique, nous ajoutons des quantités variables d'acide chlorhydrique et 5 gouttes de solution à 2 pour 100 de sel de REINECKE et nous observons ce qui suit lorsque nous augmentons la concentration en acide chlorhydrique :

| Quantité d'acide chlorhydrique pur (en gouttes) | Observations                                                                                     |
|-------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 0 à 2                                           | Trouble très léger.                                                                              |
| 3 à 5                                           | Trouble croissant.                                                                               |
| 5 à 10                                          | Trouble très net (ondes moirées par agitation) indépendant de la quantité d'acide chlorhydrique. |
| 13 à 20                                         | Trouble de plus en plus faible.                                                                  |
| 2 cm <sup>3</sup>                               | Aucune précipitation.                                                                            |

En conséquence, il convient d'ajouter par 10 cm<sup>3</sup> de solution mercurielle de 5 à 10 gouttes seulement d'acide chlorhydrique pur et 5 gouttes de sel de REINECKE.

Dans ces conditions de sensibilité optima, nous arrivons à déceler 10 γ de chlorure mercurique par cm<sup>3</sup>.

(1) MOREAU (R.). Contribution à l'étude analytique du mercure. *Thèse Doct. Pharm.*, Paris, 1943.

### *Dissimulation du mercure par l'acide chlorhydrique.*

Non seulement cette sensibilité n'est pas suffisante pour les recherches de minimales traces de mercure dans nos distillats, mais encore nous avons noté un phénomène que nous croyons avoir réussi à expliquer convenablement et qui diminue beaucoup cette sensibilité.

Si, à 100  $\gamma$  de chlorure mercurique dissous dans 5 cm<sup>3</sup> d'eau, nous ajoutons 1 cm<sup>3</sup> d'acide chlorhydrique pur, puis 2 cm<sup>3</sup> de soude qui neutralisent exactement l'acidité chlorhydrique ajoutée, nous ne pouvons plus déceler de précipitation de reineckate de mercure si nous ajoutons à la solution ainsi traitée les 5 gouttes d'acide chlorhydrique concentré et les 5 gouttes de sel de REINECKE en solution à 2 pour 100.

Il est facile de vérifier que, si nous ajoutons la soude avant l'acide chlorhydrique, si nous remplaçons l'addition de ces réactifs par l'addition de 1 g de chlorure de sodium, ou si nous ne faisons aucune addition préalable, le reineckate de mercure précipite de façon convenable.

Si, après l'action du centimètre cube d'acide chlorhydrique sur les 100  $\gamma$  de chlorure mercurique, nous faisons bouillir quelques minutes en présence d'un excès de soude caustique suffisant pour amener l'alcalinité du milieu à N/2, le sel de REINECKE n'est plus capable de précipiter le cation mercurique en milieu légèrement chlorhydrique à la concentration indiquée plus haut.

Tout se passe comme si l'acide chlorhydrique en grand excès était capable de se combiner d'une façon irréversible au chlorure mercurique en donnant un anion chloromercurique stable, non détruit par la soude caustique même à l'ébullition et pour lequel le mercure est dissimulé vis-à-vis du sel de REINECKE.

Cet anion chloromercurique ( $\text{Cl}_4 \text{Hg}$ )<sup>-</sup>, bien connu (1), a donc été mis en évidence d'une façon qui n'avait pas été signalée jusqu'ici.

La dissimulation du mercure se manifeste également lorsque l'on traite une solution diluée de chlorure mercurique en milieu chlorhydrique par la soude caustique; pour des solutions plus riches en mercure, l'oxyde mercurique précipite même en présence d'une forte quantité d'acide chlorhydrique, mais non quantitativement.

Le nitrate mercurique en milieu fortement nitrique, le sulfate mercurique en milieu sulfurique ne donnent pas lieu à de semblables dissimulations du mercure. Toutefois, dans le cas du dosage du sulfate mercurique en milieu fortement sulfurique, cette méthode au sel de REINECKE s'avère peu pratique par suite de la précipitation abondante du sulfate de soude lors de la neutralisation préalable du milieu.

### **Microdosage par opacimétrie du mercure réduit.**

#### **Chlorure stanneux en milieu chlorhydrique**

L'action réductrice de ce réactif sur les sels mercuriques est bien connue, nous l'avons utilisée plus haut pour le dosage volumétrique du mercure.

---

(1) PASCAL. *Traité de Chimie minérale*, Masson, Paris, 1933, 8, p. 970.

On peut fort bien espérer utiliser cette réaction à l'échelle microchimique en mesurant le degré de trouble communiqué à la solution par la trace de mercure réduit par le réactif.

### *Préparation du réactif.*

On le prépare conformément à la technique mentionnée par DENIGÈS (1) :

|                               |                    |
|-------------------------------|--------------------|
| Étain en feuilles .....       | 4 g                |
| Acide chlorhydrique pur ..... | 50 cm <sup>3</sup> |
| Eau.....                      | Q.S.p. 1 litre     |

L'air altère le réactif que l'on doit placer dans de petits flacons contenant des fragments d'étain pour maintenir le milieu constamment réducteur.

### *Recherches des conditions optima de la réaction.*

Différents essais effectués sur 10 cm<sup>3</sup> de solution contenant 100 γ de chlorure mercurique nous ont montré que la sensibilité optima était obtenue en utilisant 1 à 2 gouttes d'acide chlorhydrique et 1 cm<sup>3</sup> de chlorure stanneux. Nous notons que la réaction tolère des variations assez grandes dans la quantité de chlorure stanneux, ces variations pouvant aller de 0 cm<sup>3</sup> à 2 cm<sup>3</sup>.

Par contre, nous remarquons qu'ici comme pour le réactif précédent, l'acidité chlorhydrique dissimule le mercure.

### *Dissimulation du mercure par l'acide chlorhydrique.*

Si, à 10 cm<sup>3</sup> d'une solution contenant 100 γ de chlorure mercurique, nous ajoutons 1 cm<sup>3</sup> d'acide chlorhydrique pur, il n'est plus possible d'obtenir la précipitation du mercure même par 1 cm<sup>3</sup> de chlorure stanneux.

Cette impossibilité se manifeste, même si après l'action du cm<sup>3</sup> d'acide chlorhydrique concentré on neutralise la plus grande partie de cette acidité par la soude caustique ou si l'on ajoute une solution acéto-ammoniacale.

Cette dissimulation est aussi importante pour de très fortes doses, 5 mg dans 15 cm<sup>3</sup>, que pour des quantités minimales.

Cette dissimulation ne se manifeste pas si on ajoute la soude de neutralisation avant d'ajouter l'acide chlorhydrique: il est nécessaire que la concentration en acide chlorhydrique dépasse une certaine valeur à un moment donné, même pendant un faible temps, l'anion chloromercurique une fois formé étant très stable.

Cette action est tout à fait particulière à l'acide chlorhydrique car rien de semblable n'est observé avec l'acide sulfurique :

1 cm<sup>3</sup> d'acide sulfurique pur ajouté à 10 cm<sup>3</sup> de solution mercurielle n'a aucune action retardatrice sur l'apparition du trouble noir provoqué par l'addition du chlorure stanneux.

(1) DENIGÈS, CHELLE et LABAT. *Précis de Chimie analytique*. Maloine, Paris, 1930. I, p. 716.

### *Sensibilité ultime de la réaction.*

En tenant compte des enseignements de l'étude ci-dessus, nous sommes arrivés à pouvoir déceler 20  $\gamma$  de chlorure mercurique dans 10  $\text{cm}^3$  de solution sans pouvoir descendre plus bas.

Il y a peu d'inconvénient à ajouter à 10  $\text{cm}^3$  de solution 1/10 de  $\text{cm}^3$  d'eau gommeuse à 5 pour 100 pour stabiliser la suspension de mercure réduit et pour en faciliter l'examen comparatif avec le trouble donné par une solution titrée.

Lorsque la solution est fortement acide, cette gomme prend une teinte brune qui n'empêche pas une comparaison opacimétrique, à la condition que dans la solution de comparaison il y ait la même acidité.

Dans ces conditions, on ne peut faire de bonnes comparaisons opacimétriques que sur des quantités de mercure allant de 50 à 500  $\gamma$  dans 5  $\text{cm}^3$  de solution, alors qu'en l'absence de gomme on peut déceler des quantités qui atteignent au moins 10  $\gamma$  dans 5  $\text{cm}^3$ .

### **Formol en milieu sodique**

Les sels de mercure sont facilement réduits en milieu sodique par le formol. Nous avons déjà utilisé ce procédé en vue du dosage volumétrique, le mercure réduit étant dosé par l'iode libre. JEAN (1), qui a très bien étudié cette réaction, a montré qu'elle est totale lorsque la concentration de l'alcali est au moins normale.

### *Etude de la sensibilité de la réaction.*

Nous avons noté qu'un grand excès de formol était nécessaire : 5  $\text{cm}^3$  de la solution commerciale à 40 pour 100 donnent un trouble maximum aux 5  $\text{cm}^3$  de liqueur mercurielle auxquels on le mélange, même lorsque ces solutions contiennent jusqu'à 1 mg de mercure.

Nous avons confirmé que l'alcalinité n'influence pas le degré de réduction pourvu que cette alcalinité soit au moins normale.

Nous avons noté que le chauffage ou le refroidissement dans l'eau glacée ne faisait pas varier le degré de trouble.

Les meilleures conditions pour employer ce procédé sont les suivantes :

A 5  $\text{cm}^3$  de solution mercurielle, contenant moins de 1 mg de chlorure mercurique, on ajoute 5  $\text{cm}^3$  de formol du commerce et 1  $\text{cm}^3$  de soude à 40 pour 100.

Dans ces conditions, on peut déceler jusqu'à 10  $\gamma$  de chlorure mercurique dans 5  $\text{cm}^3$  de solution. La sensibilité est donc la même que par le chlorure stanneux en milieu chlorhydrique.

### **Acide hypophosphoreux en milieu chlorhydrique**

JEAN (1) a noté que le réactif de BOUGAULT convenait très bien à cette détection du mercure puisque l'action réductrice de l'acide hypophospho-

(1) JEAN (M.). Dosage de petites quantités de mercure. *Thèse Doct. Pharm.*, Bordeaux, 1931, p. 18.

(2) JEAN (M.). Dosage de petites quantités de mercure. *Thèse Doct. Pharm.*, Bordeaux, 1931, p. 29.

reux sur le mercure n'est pas gênée par un excès d'acide chlorhydrique pourvu que cette acidité soit supérieure à N/4.

L'emploi du réactif de BOUGAULT ne nous a pas donné de résultats satisfaisants car nous n'avons pu déceler 200  $\gamma$  de mercure dans 10 cm<sup>3</sup> de solution auxquels nous avions ajouté 1 cm<sup>3</sup> de réactif de BOUGAULT, cette absence de précipité étant notée aussi bien à froid qu'à la température du bain-marie bouillant. Il semble bien ici encore que l'acide chlorhydrique dissimule le mercure par formation d'ion chloromercurique.

Nous n'avons pas poursuivi davantage ces essais.

### Microdosage par opacimétrie de l'iodomercurate de strychnine

JEAN (1) signale que l'iodomercurate d'alcaloïde, qui se forme en ajoutant à la solution de mercure une solution d'iodure alcalin et une solution de sel d'alcaloïde, ne contient pas la totalité du mercure de la solution mais qu'« on peut cependant fonder sur la production de ce corps un mode d'évaluation extrêmement sensible de très faibles quantités de mercure, basé sur l'appréciation du trouble qui résulte de la formation de traces d'iodomercurate d'alcaloïde, appréciation qu'il est facile de réaliser par rapport à des étalons ».

Suivant la technique préconisée par JEAN, c'est à la strychnine que nous avons recours.

#### *Précipitation du mercure à l'état d'iodomercurate de strychnine :*



Nous faisons intervenir les 2 réactifs suivants :

Une solution de sulfate de strychnine à 2 g 5 pour 100 cm<sup>3</sup>.

Une solution d'iodure de potassium à 0 g 5 pour 100 cm<sup>3</sup>.

Ces doses ont été adoptées par JEAN, en se basant sur la formule de l'iodomercurate de strychnine, l'alcaloïde devant être en grand excès pour diminuer l'action dissolvante de l'iodure de potassium sur le précipité.

La dissolution du sulfate de strychnine est longue et difficile à froid : on porte à 60 ou 80° pour l'activer.

#### *Technique.*

A la solution de mercure-II à doser on ajoute un volume déterminé de la solution de sulfate de strychnine d'abord, puis d'iodure de potassium. On effectue ces réactions dans des tubes à essais de faible diamètre (10 mm) de manière à obtenir le maximum de sensibilité.

#### *Etude de la sensibilité de la réaction.*

Les proportions de réactifs préconisées par JEAN sont-elles celles qui confèrent la plus haute sensibilité et n'y a-t-il pas lieu de chercher mieux ?

Nos expériences ont montré que ce sont là les proportions optima.

(1) JEAN (M.). Dosage de petites quantités de mercure. *Thèse Doct. Pharm.*, Bordeaux, 1931, p. 57 à 60.

Il faut donc employer pour 10 cm<sup>3</sup> d'une solution mercurielle :

1 cm<sup>3</sup> de solution de sulfate de strychnine à 2 g 5 pour 100 cm<sup>3</sup>.

1 cm<sup>3</sup> de solution d'iodure de potassium à 0 g 5 pour 100 cm<sup>3</sup>.

Dans ces conditions, on décèle très bien 10  $\gamma$  dans 10 cm<sup>3</sup> mais il n'est pas possible de déceler 5  $\gamma$  dans ce même volume.

Lorsqu'on fait l'expérience sur 1 cm<sup>3</sup> seulement de solution mercurielle on ne décèle pourtant pas le  $\gamma$  mais seulement 2  $\gamma$  de bichlorure de mercure.

Ce qui fait le très grand intérêt de ce procédé c'est que l'acidité chlorhydrique, qui dissimulait le mercure à la plupart des réactifs que nous venons d'étudier, n'est ici pas gênante.

On conçoit fort bien que, si le mercure est sous forme d'un anion chloromercurique, l'addition d'iodure de potassium effectuera sans difficulté la transformation progressive en présence d'alcaloïde de cet anion en anion iodomercurique.

Une trop forte concentration en acide chlorhydrique se traduit toutefois par une modification importante de l'aspect du précipité qui, de colloïdal devient granuleux, rendant la comparaison opacimétrique très aléatoire.

Pour éviter cette cause d'erreur, nous avons essayé de stabiliser cette solution par de la gomme arabique. Un certain nombre d'essais nous ont montré que cette façon de faire donnait d'excellents résultats et que la concentration de gomme optima était de 0 cm<sup>3</sup> 10 de solution de gomme à 5 pour 100 pour 10 cm<sup>3</sup> de solution.

Dans ces conditions, on peut titrer opacimétriquement le mercure même en présence de 1 cm<sup>3</sup> d'acide chlorhydrique pur dans 10 cm<sup>3</sup> de solution (acidité N) (\*).

Cette méthode est donc utilisable à partir de 10  $\gamma$  pour 10 cm<sup>3</sup>; nos expériences ont montré qu'on peut l'employer jusqu'à une concentration de 1 mg à la condition d'augmenter la quantité des solutions d'iodure et de strychnine que nous ajoutons et en augmentant le volume final de la solution jusqu'à 30 cm<sup>3</sup>. cette solution étant évidemment placée dans des tubes plus grands.

Cette méthode est utilisable même en milieu fortement nitrique mais elle ne donne aucun résultat en présence d'une assez grande quantité d'acide sulfurique pour lequel nous avons été obligés d'avoir recours à l'opacimétrie du mercure précipité par le chlorure stanneux.

Nous avons essayé de remplacer la strychnine par la brucine ou par la quinine, mais ces substitutions se traduisent par une diminution de la sensibilité de la réaction.

## CONCLUSION

La plupart des méthodes que nous avons essayées nous ont donc donné des résultats décevants aussi bien en ce qui concerne le dosage du mercure en quantités dépassant le centigramme que pour le dosage des traces les plus faibles de ce métal.

---

(\*) Une trop forte acidité a toutefois l'inconvénient de faire précipiter la strychnine, moins soluble que le sel neutre. On peut éviter cette cause d'erreur en neutralisant par la soude la plus grande partie de l'acidité libre.

Nous avons adopté toutes les fois que cela a été possible, c'est-à-dire toutes les fois que la quantité de mercure à doser était supérieure à la concentration de 2 milligrammes dans 100 cm<sup>3</sup> de solution, le dosage par pesée du sulfure mercurique précipité par l'hydrogène sulfuré en milieu acide, ce précipité étant recueilli sur creuset filtrant de Schott et débarrassé du soufre par le sulfure de carbone.

Pour les quantités de mercure les plus faibles, c'est-à-dire inférieures à la concentration de 1 milligramme dans 30 cm<sup>3</sup> de solution, nous avons donné la préférence au dosage opacimétrique à l'état d'iodomercurate de strychnine.

Ce n'est que lorsque le mercure se trouvait dissous dans une grande quantité d'acide sulfurique que nous avons dû avoir recours au procédé de dosage opacimétrique du mercure réduit par le chlorure stanneux.

Nous avons ainsi pu déceler des quantités de mercure de 2 γ par cm<sup>3</sup> dans le cas de l'emploi de la méthode à l'iodomercurate de strychnine et également de 2 γ par cm<sup>3</sup> dans le cas de l'emploi du chlorure stanneux.

## ETUDE DU DOSAGE DU MERCURE-I

Nous avons à étudier aussi la volatilisation du mercure-I et en particulier du chlorure mercurieux. Le dosage de ces sels ne peut pas s'effectuer par les mêmes procédés que les sels de mercure-II et on pourrait penser qu'il y ait intérêt à employer des procédés spéciaux particuliers à ce cas.

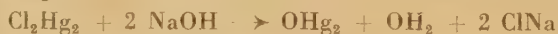
### Méthode de décomposition par la soude.

On traite à chaud par une quantité déterminée et en excès de liqueur titrée de soude. Après décomposition totale du chlorure mercurieux on termine de deux façons différentes :

Soit par dosage alcalimétrique portant sur l'excès de soude mis en jeu :

Soit par dosage argentimétrique du chlorure de sodium formé.

La soude réagit sur le chlorure mercurieux de la façon suivante :



Le premier procédé de dosage nous a donné des résultats trop faibles d'environ 15 pour 100 aussi bien pour le dosage de 2 grammes que de 20 centigrammes de calomel.

Le dosage argentimétrique de l'ion Cl<sup>-</sup> donne des résultats meilleurs mais il est difficile d'obtenir un milieu rigoureusement exempt d'oxyde de mercure en suspension.

### Méthode iodométrique.

Le sel de Hg-I est mis en contact avec un excès connu de solution titrée d'iode en présence d'iodure de potassium. Il suffit de titrer l'excès d'iode par la solution correspondante de thiosulfate.



Cette méthode nous a donné de bons résultats pour des quantités de chlorure mercurieux de 20 centigrammes et de 20 milligrammes à condition d'éviter toute dilution inutile (volume inférieur à 10 cm<sup>3</sup>).

*Technique :*

Dans un petit flacon émeri on met 2 cm<sup>3</sup> d'acide acétique, 2 cm<sup>3</sup> d'iodure de potassium au 1/5, la prise d'essai de chlorure mercureux en suspension dans un volume d'eau inférieur à 10 cm<sup>3</sup> et 20 cm<sup>3</sup> d'iode N/10 si l'on opère sur des quantités de l'ordre de 20 cg. On laisse en contact 15 minutes et on titre par le thiosulfate N/10 :

1 cm<sup>3</sup> d'iode N/10 correspond à 23 mg 55 de protochlorure de mercure.

Lorsqu'on opère sur des quantités de l'ordre de 2 cg il ne faut évidemment ajouter que 2 cm<sup>3</sup> d'iode N/10.

Lorsque le chlorure mercureux se trouve dilué dans un grand volume d'eau (supérieur à 50 cm<sup>3</sup>) ou lorsqu'on opère sur des quantités de chlorure mercureux inférieures à 10 mg même diluées dans 10 cm<sup>3</sup> d'eau seulement. les résultats de cette méthode sont erronés par défaut, erreur pouvant atteindre 10 à 12 pour 100.

L'emploi d'iode N/100 ne permet pas d'améliorer la sensibilité.

Nous n'avons donc utilisé ce procédé que pour doser des quantités assez importantes de chlorure mercureux (plus de 20 mg).

Pour les quantités plus faibles, nous avons eu recours à la méthode opacimétrique au sulfate de strychnine comme pour le dosage des quantités les plus minimes de sel mercurique.

**Méthode opacimétrique à l'état d'iodomercurate de strychnine.**

La suspension de chlorure mercureux est tout d'abord oxydée par un léger excès d'eau de brome. ensuite nous avons chassé l'excès de brome par un courant d'air à froid. Nous sommes ainsi ramenés au cas déjà étudié du microdosage des sels mercuriques.

Ce procédé donne la même sensibilité que précédemment.



## CHAPITRE II

### EXPÉRIENCES PRÉLIMINAIRES

Il est bien connu qu'au cours d'une destruction sulfonitrique il y a des pertes importantes en mercure. Afin de nous en rendre compte une fois de plus, nous avons détruit, en effectuant la destruction dans un ballon d'un litre, 150 cm<sup>3</sup> d'urine additionnée de 200 mg de chlorure mercurique et de 500 mg de nitrate de baryum, ce dernier produit étant ajouté pour prouver qu'il n'y a pas eu du tout entraînement mécanique par vésiculation.

Lorsque la destruction a été terminée, nous avons dosé d'une part le chlorure mercurique, d'autre part le nitrate de baryum. Nous n'avons pas trouvé la moindre perte de nitrate de baryum tandis que 64 pour 100 du mercure avaient disparu.

Trois autres essais ont été faits avec 100 cm<sup>3</sup> d'urine, 78 mg de chlorure mercurique et 50 mg de cuivre métal ajouté sous forme de sulfate. La perte de cuivre a été nulle tandis que la perte de mercure s'est élevée à 57,5 - 59,5 - 61,7 pour cent dans ces trois expériences.

On voit donc combien importantes sont ces pertes.

Si la destruction est effectuée en capsule, au lieu d'être faite en ballon, les déperditions de mercure sont beaucoup plus considérables puisqu'elles ont atteint 93 et 96 pour 100 des 100 mg de chlorure mercurique mis en œuvre.

D'après ces expériences, qui ne font qu'illustrer ce qui était déjà bien connu, on voit l'importance des pertes que l'on peut faire pendant une destruction de matière organique par la méthode azoto-sulfurique.

Il est normal qu'en capsule les pertes soient plus fortes qu'en ballon car les parois du ballon jouent le rôle de colonnes rectificatrices et épurent les vapeurs en la partie la moins volatile.

Ces pertes sont-elles aussi importantes lorsqu'il n'y a pas destruction de la matière organique, mais seulement présence et distillation d'acides ?

Dans des essais préliminaires, nous avons concentré par chauffage 50 cm<sup>3</sup> de divers acides avec 50 cm<sup>3</sup> d'eau et 20 cg de bichlorure de mercure. Le chauffage a été poursuivi jusqu'à ce qu'il ne reste que 10 cm<sup>3</sup>. Cette concentration a été réalisée dans des ballons de 1 litre lorsqu'il s'est agi de l'acide chlorhydrique et de l'acide nitrique et dans une capsule lorsque nous avons étudié la solution d'acide sulfurique.

Dans ces conditions, nous n'avons perdu qu'une trace de mercure en milieu chlorhydrique, 6,3 pour 100 du bichlorure de mercure en milieu nitrique et 76 pour 100 en milieu sulfurique.

Ce gros écart entre les pertes en milieu sulfurique et en milieu chlorhydrique et nitrique pouvant être attribué au fait que cette évaporation avait lieu en capsule, comme nous l'avons vu plus haut, nous avons recommencé ces expériences selon un autre protocole.

Dans trois ballons de 500 cm<sup>3</sup> nous plaçons 20 cg de chlorure mercurique et 10 cm<sup>3</sup> d'acide concentré : acide chlorhydrique, acide nitrique ou acide sulfurique. Nous portons à une douce ébullition durant une demi-heure exactement en maintenant constant le volume du liquide, en ajoutant un peu d'acide pur au fur et à mesure des évaporations. C'est ainsi qu'il nous a fallu ajouter 35 cm<sup>3</sup> d'acide nitrique, 20 cm<sup>3</sup> d'acide chlorhydrique, tandis que pour l'acide sulfurique il n'y a pas eu de pertes.

Les pertes en milieu chlorhydrique ont toujours été extrêmement faibles tandis qu'en milieu nitrique elles ont été élevées. En milieu sulfurique elles ont été modérées en restant toujours assez faibles comme on peut le voir dans le tableau ci-après :

Pertes pour 100 de chlorure mercurique au cours d'une ébullition d'une demi-heure, à volume constant de 20 cg de Cl<sub>2</sub>Hg dans 10 cm<sup>3</sup> d'acide concentré en ballon de 500 cm<sup>3</sup>

| Acides employés ....                                                                                                                                 | ClH | NO <sub>3</sub> H | SO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> |                              |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|-------------------|--------------------------------|------------------------------|
| Acides seuls .....                                                                                                                                   | 3   | 51,5              | 7,5                            |                              |
| Acides + C .....                                                                                                                                     | 4,3 | 25,1              | 24,5                           |                              |
| Acides + SO <sub>2</sub> .....                                                                                                                       | 0   | 10,3              | 49                             |                              |
|                                                                                                                                                      |     |                   | Sans<br>thermomètre            | Avec<br>thermomètre          |
| Acides + $\left\{ \begin{array}{l} 1 \text{ g} \\ 2 \text{ g} \\ 5 \text{ g} \\ 10 \text{ g} \end{array} \right.$<br>SO <sub>4</sub> Na <sub>2</sub> |     |                   | 18<br>18,75<br>17,85<br>30,9   | 12,6<br>11,8<br>13,4<br>26,3 |

Toutefois, il faut bien remarquer que la comparaison quantitative des pertes suivant la nature des acides ne prouve rien puisque les quantités d'acides volatilisées ont été très variables.

En ce qui concerne l'acide sulfurique, nous avons étudié ensuite l'influence que peut avoir l'addition de quantités variables de sulfate de soude qui, comme on le sait, élève le point d'ébullition.

Nous avons donc ajouté 1, 2, 5 et 10 g de sulfate de soude à 10 cm<sup>3</sup> d'acide sulfurique contenant 20 cg de bichlorure de mercure (30 minutes d'ébullition comme précédemment). Les pertes ont été alors beaucoup plus élevées malgré une assez faible élévation du point d'ébullition.

Nous avons observé d'ailleurs que ces pertes sont plus ou moins fortes selon que nous mettons ou non dans notre ballon un thermomètre entouré d'une gaine de verre; la présence de cette gaine dans le col du ballon en rétrécit en effet d'une façon appréciable la section et cela augmente d'une façon appréciable la déflation des vapeurs dans le col (cf. tableau ci-dessus).

Nous voyons donc que la distillation des solutions mercuriques dans les acides conduit à des pertes généralement beaucoup plus faibles que celles qui se produisent au cours d'une destruction de matière organique. Nous nous sommes demandé si la présence des matières réductrices ne pouvait pas favoriser le départ du mercure par sa transformation soit en sel mercurieux soit même en mercure métallique dont la tension de vapeur est assez importante au point d'ébullition de ces différents acides.

Pour cela, nous avons refait ces expériences avec chacun des trois acides. D'une part, en ajoutant 1 g de poudre de charbon, d'autre part, en ajoutant 100 cm<sup>3</sup> de solution saturée d'anhydride sulfureux.

On peut voir sur le tableau-ci-dessus que cette addition n'a eu aucune influence sur la volatilité en milieu chlorhydrique. Elle a eu une influence négative en milieu nitrique, bien que l'action du réducteur sur l'acide nitrique se soit traduite par un dégagement gazeux considérable. En milieu sulfurique au contraire, l'action de ces réducteurs a été très importante et a beaucoup augmenté la volatilité.

De ces expériences préliminaires, nous pouvons conclure que :

1° La vésiculation ne se produit pratiquement pas pendant la destruction des matières organiques, elle ne peut être la cause des pertes de mercure ;

2° Au cours des destructions azoto-sulfuriques, la perte du mercure atteint au moins 60 pour 100 en ballon, 95 pour 100 en capsule ;

3° L'évaporation partielle des solutions de bichlorure de mercure dans des acides purs se traduit par une perte nulle en milieu chlorhydrique, une perte importante en milieu nitrique, une perte modérée en milieu sulfurique, beaucoup plus importante en capsule qu'en ballon.

L'addition d'un réducteur, ainsi que d'un sulfate, augmente de façon importante ces déperditions de mercure en milieu sulfurique.

L'addition des réducteurs diminue les pertes en milieu nitrique.

Le problème apparaît donc comme assez complexe, nous allons l'aborder par des méthodes plus précises.



## CHAPITRE III

### DISTILLATION DES SOLUTIONS MERCURIELLES

#### Mesure de la volatilité des sels de mercure en solutions diluées dans différentes conditions et dans différents solvants

Pour essayer de comprendre le mécanisme par lequel des pertes importantes de mercure se produisent pendant la destruction de la matière organique ou pendant l'évaporation d'une solution, autrement dit, pour pouvoir séparer les pertes qui sont dues à la distillation du mercure selon un phénomène purement physique des pertes qui sont dues à une transformation chimique du mercure en une substance éventuellement très volatile, nous avons tout d'abord mesuré le degré exact de la volatilité des différents sels de mercure en solution aqueuse au cours de la distillation sous la pression normale.

Nous avons ensuite étudié la distillation de solutions de sels de mercure dans les acides correspondants.

Dans nos premières mesures, nous avons donc étudié le phénomène purement physique de la distillation de solutions diluées de sels mercuriels.

#### Méthode de mesure

##### *Principe.*

Lorsqu'on soumet à la distillation fractionnée une solution diluée d'un corps volatil, et si la solubilité de la vapeur du corps dissous dans le solvant suit la loi de BABO et HENRY, il existe un rapport constant entre le titre de la substance dissoute dans la vapeur et le titre de cette substance dans le liquide. Ce rapport a été appelé par M. JAULMES (1) constante de volatilité  $\chi$  de la substance dissoute.

Cette constante caractérise, en dehors de toute autre considération, la volatilité du corps en solution aqueuse diluée à la température considérée et pour la solution utilisée. C'est le coefficient de partage du corps dissous entre la vapeur et le liquide lorsque ces deux phases sont en équilibre.

---

(1) JAULMES (P.). Contribution à l'étude de la distillation des solutions diluées. *Thèse Doct. Sciences*, Montpellier, 1932, p. 30.

Il ne faut pas confondre cette constante avec le coefficient de distillation  $K$ , rapport entre les titres du corps dissous dans le distillat instantané et dans le liquide qui lui a donné naissance au même instant.

Le coefficient de distillation est le coefficient pratique expérimental que l'on mesure lorsque l'on fait une distillation dans des conditions quelconques.

La constante de volatilité est le coefficient limite vers lequel on tend lorsque l'on diminue davantage toute condensation partielle de la vapeur ou toute surchauffe. Ces deux causes d'erreur d'effets opposés rendent la mesure de la constante de volatilité souvent très difficile, surtout si l'on a affaire à des mélanges de substances très différemment volatiles pour lesquelles cette constante de volatilité s'éloigne beaucoup de 1, soit parce qu'elle est très faible, soit au contraire parce qu'elle est beaucoup plus élevée.

M. JAULMES, dans sa thèse, discute ce problème et donne un procédé simple et satisfaisant pour la mesure de cette constante.

Cet auteur remarque, en effet, qu'en construisant la courbe des variations des coefficients de distillation en fonction de la durée de distillation de 100 g par exemple, c'est-à-dire en fonction de l'inverse de la vitesse de distillation, on peut admettre que l'ordonnée à l'origine est précisément égale à la constante de volatilité puisque, pour cette ordonnée à l'origine, la vapeur a séjourné pendant un temps nul dans l'appareil avant de se condenser en totalité dans le réfrigérant.

Cette hypothèse a été confirmée par un grand nombre d'expériences réalisées sur des substances acides en solutions aqueuses ou alcooliques.

Cette méthode a ainsi permis d'établir une technique de mesure directe de la constante de volatilité.

En opérant sur un volume de solution de l'ordre de 500 à 600 g, en plaçant le ballon de distillation dans une enceinte à 100° et en distillant aussi rapidement que possible, on peut admettre qu'il n'y a aucune variation dans la composition de la vapeur entre le moment où elle est émise et celui de sa condensation totale dans le réfrigérant; en effet, dans un tel appareil, la courbe des variations de  $K$  en fonction du temps est une droite parallèle à l'axe des abscisses, comme l'a montré TEXIER (1) dans le cas des solutions aqueuses d'ammoniaque.

### Calculs.

Avant de décrire avec tous les détails l'appareil utilisé et la manipulation, abordons tout d'abord l'étude théorique de la marche de la distillation d'une solution diluée d'une substance volatile, en admettant que la constante de volatilité de cette substance ne varie pas pendant le cours de la distillation. Cette étude théorique nous permettra d'établir la formule utilisée pour calculer  $K$ .

Soit une masse  $M$  de solution de concentration  $X$ . Distillons une masse ( $-dM$ ) de solution. La solution contenait d'abord  $XM$  de corps dissous.

(1) TEXIER (A.). Sur la volatilité de l'ammoniaque en solution aqueuse diluée. *Thèse Doct. Pharm.*, Montpellier, 1943.

ensuite cette quantité est devenue  $(X + dX)(M - dM)$ . On peut écrire que la différence de ces deux quantités est égale à la masse de corps dissous distillé ( $-dM.X.K$ ), la concentration du corps dissous dans la vapeur étant égale à  $K$  fois celle du liquide.

Soit en négligeant les infiniment petits de second ordre :

$$M.dX + X.dM = dM.X.K.$$

d'où l'on tire :

$$\frac{dX}{X} = (K - 1) \frac{dM}{M}$$

d'où :  $\text{Log } X = (K - 1) \text{Log } M + \text{Cte.}$

Pour déterminer la constante, on fait  $X = X_1$  et  $M = M_1$ ,  $M_1$  étant la masse d'une solution initiale de concentration  $X_1$ .

$$\text{Log } X_1 - (K - 1) \text{Log } M_1 = \text{Cte.}$$

Soit  $M_2$  la masse d'une solution finale de concentration  $X_2$  :

$$\begin{aligned} \text{Log } \frac{X_2}{X_1} &= (K - 1) \text{Log } \frac{M_2}{M_1} \\ &\quad K - 1 \\ \frac{X_2}{X_1} &= \left( \frac{M_2}{M_1} \right)^{K-1} \end{aligned} \quad (1)$$

formule que nous trouvons dans un mémoire de Lord RAYLEIGH (1).

Si nous appelons  $A_1$  et  $A_2$  les quantités pondérales de substances dissoutes contenues dans le liquide avant et après la distillation partielle, on a :

$$A_1 = X_1 M_1 \quad A_2 = X_2 M_2$$

et la formule (1) devient :

$$\frac{A_2}{A_1} = \frac{X_2 M_2}{X_1 M_1} = \left( \frac{M_2}{M_1} \right)^{K-1} \times \frac{M_2}{M_1}$$

c'est-à-dire :

$$\frac{A_2}{A_1} = \left( \frac{M_2}{M_1} \right)^K \quad (2)$$

Cette formule permet de suivre la distillation d'une solution diluée d'acide volatil par exemple (méthode de Duclaux) et inversement, de déterminer  $K$  par l'étude expérimentale de la distillation simple d'une solution à étudier. En effet on déduit de la formule (2) :

$$\log \frac{A_2}{A_1} = K \log \frac{M_2}{M_1}$$

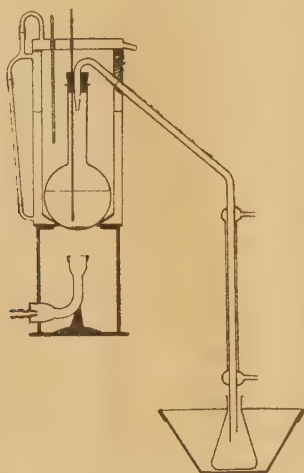
d'où

$$K = \frac{\log \frac{A_2}{A_1}}{\log \frac{M_2}{M_1}}$$

(1) Lord RAYLEIGH, *Philos. Mag.*, 1902, 6<sup>e</sup> S, 4, 2, p. 521.

### *Appareil.*

L'appareil comporte un récipient cylindrique à double paroi de cuivre servant d'enceinte à 100°. Cette enveloppe est munie d'un niveau d'eau, d'un manomètre et d'un tube d'échappement de vapeur relié à un réfrigérant ascendant. Dans cette enceinte se trouve un ballon à fond rond d'un litre que l'on chauffe par l'ouverture circulaire de 7 centimètres de diamètre ménagée au fond de ce récipient. L'enveloppe est complètement fermée par un couvercle à double paroi où circule la vapeur avant son échappement. Ce couvercle est percé de deux orifices livrant passage à deux thermomètres, l'un donnant la température à l'intérieur de l'enceinte, l'autre à l'intérieur du ballon.



Pour que les gaz chauds de la combustion ne pénètrent pas entre le ballon et son enveloppe, celle-ci est garnie à sa partie inférieure d'amiante collée avec du silicate de potasse; après dessiccation, cette garniture a été soigneusement rodée par le fond du ballon. On obtient ainsi une obturation entièrement satisfaisante. Dans le haut de l'enveloppe, une échancrure laisse passer le tube de dégagement de la vapeur distillée; cette ouverture est bouchée chaque fois à l'aide d'un tampon d'amiante.

Afin d'éviter le primage (ou projections mécaniques) le tube à dégagement est effilé à son entrée et percé latéralement de deux gros trous.

Le bec qui chauffe le ballon, chauffe également le bain-marie; un bec Bunsen latéral sert tout d'abord à porter l'eau du manchon à 100° et, mis en veilleuse, à la maintenir durant toute la distillation à cette température.

Le réfrigérant à pointes de Vigreux a été remplacé par un West donnant une condensation parfaite des vapeurs sans rétention de liquide sur la surface interne du réfrigérant. On doit placer le réfrigérant en position verticale et non oblique pour obtenir le rendement maximum de refroidissement.

Le distillat, amené par un tube effilé qui s'articule par un joint de caoutchouc sur le réfrigérant, est recueilli dans une fiole d'Erlenmeyer plongeant dans un récipient plein d'eau froide. On évite ainsi les pertes par évaporation et par adhésion dans le réfrigérant.

Dans le cas de solutions acides, on utilise un ballon bouchant émeri.

Tout d'abord, l'eau contenue dans l'enveloppe est portée à l'ébullition. le liquide à distiller, 600 g environ de solution placés dans le ballon avec quelques grains de ponce pour favoriser l'ébullition, est alors chauffé et sa distillation est menée activement (à raison de 10 minutes environ pour 100 g de distillat).

### *Mesure des quantités de liquide.*

Tout est mesuré par pesées.

Le ballon de distillation (ballon Pyrex à fond rond) est taré une première fois vide, une deuxième fois renfermant la solution de mercure à distiller, solution de titre connu.

Nous avons utilisé pour cela une balance DELEUIL pouvant peser 5 kg à 0 g 010 près.

La quantité de distillat recueillie dans chaque Erlenmeyer est déterminée par deux pesées successives sur un trébuchet à 0 g 05 près.

Après la distillation, le ballon est taré à nouveau et le mercure restant est dosé. On doit toujours contrôler le bilan des poids et des titrages à chaque manipulation.

### *Solutions.*

La préparation des solutions n'offre aucune difficulté; elle a toujours été réalisée à l'aide de sels Rhône-Poulenc pour analyse.

### *Fractionnement du distillat.*

On recueille six fractions successives en notant le temps correspondant au passage de chaque fraction.

*Première fraction.* — 50 cm<sup>3</sup> environ; elle fournit des résultats erronés parce qu'elle a distillé avant que le régime normal ne soit établi. On ne doit pas en tenir compte pour le calcul de K.

*Deuxième fraction.* — De l'ordre de 120 cm<sup>3</sup>; elle est beaucoup plus riche en mercure, c'est aussi quantitativement la plus importante.

*Troisième fraction.* — 90 à 100 cm<sup>3</sup>; très importante également puisqu'elle distille dans les conditions optima.

*Quatrième fraction.* — 90 à 100 cm<sup>3</sup>; distille également dans les conditions optima.

*Cinquième fraction.* — 100 à 110 cm<sup>3</sup>; c'est le dernier distillat qui soit valable pour le calcul de K.

*Sixième fraction.* — Son volume varie suivant la quantité de solution mise à distiller. On pousse la distillation jusqu'à ce qu'il ne reste qu'une faible quantité (50 g) de liquide dans le ballon. Elle fournit des résultats

généralement erronés à cause de l'effet important de la surchauffe. On n'en tient pas compte dans les calculs.

*Remarque.* — D'une manière générale, la teneur en mercure, très faible au début, s'accroît dans les fractions suivantes et surtout dans les fractions terminales car la concentration des sels de mercure, peu volatils, augmente dans le résidu de la distillation.

#### *Dosage du mercure.*

La méthode à employer nous est imposée par les quantités de mercure mises en jeu :

Méthode gravimétrique à l'état de sulfure mercurique pour des concentrations supérieures à 2 mg de mercure pour 100 cm<sup>3</sup> de solution.

Méthode opacimétrique à l'état d'iodomercurate de strychnine pour des concentrations en mercure inférieures. Ce n'est qu'exceptionnellement, lorsqu'il s'agit de doser le mercure en milieu sulfurique, que nous avons recours à la méthode de dosage opacimétrique du mercure réduit par le chlorure stanneux.

Les conditions d'emploi de ces méthodes, ainsi que leur sensibilité respective, ont été étudiées dès le début de ce travail.

#### Résultats des mesures

Dans le tableau suivant, nous indiquons les valeurs du coefficient de distillation K déterminées dans une série d'expériences :

| Concentration du Cl <sub>2</sub> Hg<br>de la solution en millimoles/kg<br>avant et après la distillation | Titre moyen<br>en<br>millimoles/kg | K          |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------|------------|
| 460 à 330                                                                                                | 400                                | 0,0072     |
| 330 à 264                                                                                                | 300                                | 0,0072     |
| 264 à 206                                                                                                | 235                                | 0,0073     |
| 194 à 95                                                                                                 | 145                                | 0,0072     |
| 67 à 53                                                                                                  | 60                                 | 0,0071     |
| 53 à 40                                                                                                  | 46,5                               | 0,0077     |
| 12 à 8,6                                                                                                 | 10                                 | 0,0063     |
| 8,6 à 5,5                                                                                                | 7                                  | 0,0066     |
| 2,3 à 1                                                                                                  | 1,65                               | 0,0127 (?) |
| 1 à 0,74                                                                                                 | 0,87                               | 0,0096     |
| 0,74 à 0,7                                                                                               | 0,72                               | 0,0094     |
| 0,7 à 0,4                                                                                                | 0,55                               | 0,0083     |

L'erreur relative probable sur K atteint environ 10 pour 100 pour des solutions moyennement concentrées ; pour les solutions de titre inférieur à M/1.000, l'erreur probable est certainement plus forte et peut atteindre 20 pour 100. Il ne nous a pas été possible de faire mieux avec une substance somme toute aussi peu volatile que le chlorure mercurique.

Nous notons que la constante de volatilité varie très peu avec la concentration pour les solutions moyennement concentrées, de titre compris entre

M/100 et M/2. Ce coefficient se tient très voisin de 0,0075, mais pour les solutions un peu plus diluées allant jusqu'à M/1.000 il atteint 0,009.

Il n'est pas impossible que cette valeur trouvée un peu plus forte soit due à l'imperfection des méthodes de titrage, le distillat ayant alors un titre M/100.000 une faible erreur relative dans ce distillat se traduira par la même erreur relative sur K.

Le bichlorure de mercure donc n'est finalement que faiblement entraînable par la vapeur d'eau puisque la vapeur a une concentration de chlorure mercurique égale aux 7/1.000 de la concentration du mercure de la solution bouillant sous la pression normale.

Cette volatilité du mercure est du même ordre de grandeur que celle de l'acide lactique en solution aqueuse et un peu plus forte que celle de l'acide borique en solution aqueuse.

Cette faible volatilité n'explique évidemment pas les pertes de mercure que l'on constate durant une destruction de la matière organique par une méthode au chlore naissant.

Nous nous sommes donc demandé si la présence d'acide chlorhydrique facilitait la distillation du mercure et en particulier si le chlorure mercurique distille facilement dans l'acide chlorhydrique à 20,15 pour cent en poids d'acide chlorhydrique gazeux, acide qui distille comme un corps pur.

Dans le tableau ci-dessous, nous avons résumé le résultat de toutes nos mesures en faisant varier pour chaque groupe d'expériences le rapport  $\text{ClH}/\text{Cl}_2\text{Hg}$ .

| Titre de l'acide<br>chlorhydrique<br>en millimoles/kg        | Titre<br>du $\text{Cl}_2\text{Hg}$<br>en millimoles/kg | $\frac{\text{ClH}}{\text{Cl}_2\text{Hg}}$ | K       |
|--------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|-------------------------------------------|---------|
| 0                                                            | 100                                                    | 0                                         | 0,0073  |
| 100                                                          | 100                                                    | 1                                         | 0,0075  |
| 62                                                           | 62                                                     | 1                                         | 0,0075  |
| 45                                                           | 45                                                     | 1                                         | 0,0070  |
| 255                                                          | 85                                                     | 3                                         | 0,0026  |
| 186                                                          | 62                                                     | 3                                         | 0,0042  |
| 150                                                          | 50                                                     | 3                                         | 0,0037  |
| 750                                                          | 75                                                     | 10                                        | 0,00016 |
| 580                                                          | 58                                                     | 10                                        | 0,00059 |
| 450                                                          | 45                                                     | 10                                        | 0,00095 |
| 5.800<br>(Roscoet)                                           | 50 à 500                                               | 100                                       | 0,00000 |
| Titre en acide nitrique                                      |                                                        |                                           |         |
| 8.560                                                        | 56                                                     |                                           | 0,00171 |
| Eau régale<br>2 p. $\text{ClH}$ + 1 p. $\text{NO}^3\text{H}$ | 55                                                     |                                           | 0,00010 |

L'expérience montre qu'une petite quantité d'acide chlorhydrique ( $\frac{\text{ClH}}{\text{Cl}_2\text{Hg}} < 1$ ) n'a aucune influence sur la volatilité du bichlorure de mercure.

Lorsque la proportion relative d'acide chlorhydrique augmente, la constante de volatilité du chlorure mercurique diminue.

Dans l'acide de ROSCOET, qui est l'acide le plus concentré qui distille sans perte de gaz chlorhydrique, le chlorure mercurique ne passe plus.

Ces observations font penser que le bichlorure de mercure donne avec l'acide chlorhydrique un anion chloromercurique non volatil.

Cette constatation montre qu'il y aurait intérêt dans la méthode de destruction de la matière organique FRESÉNIUS et BABO au chlore naissant à aciduler dès le début de la destruction les viscères par de l'acide chlorhydrique ce qui est contraire à la modification apportée par OCIER à cette méthode.

Que devient cette volatilité en milieu nitrique et chlorhydro-nitrique?

Nous avons distillé une solution de chlorure mercurique dans de l'acide nitrique à une concentration assez voisine de celle de l'acide nitrique de ROSCOET, concentration de 54 pour 100 en poids au lieu de 68,4 pour 100. La constante de volatilité du mercure s'est élevée alors à 0,00171, soit environ quatre fois moins qu'en solution aqueuse. Ce résultat comparé aux précédents montre que nous avons bien formation d'un anion chloromercurique non volatil dans l'acide chlorhydrique à 20 pour 100.

Dans la distillation en présence d'eau régale composée de deux parties d'acide chlorhydrique et d'une partie d'acide nitrique, cette constante de volatilité est encore plus faible et devient sept fois plus petite qu'en milieu aqueux. Il faut bien remarquer que cette constante de volatilité n'est pas nulle malgré la présence d'une très forte quantité d'acide chlorhydrique.

En distillant des solutions à 1 pour 100 de sulfate mercurique dans de l'acide sulfurique pur, nous n'avons pas réussi à déceler ce métal dans le distillat par le chlorure stanneux, c'est-à-dire que K est inférieur à 0.0003.

Toutefois, nous devons ajouter que dans cette expérience, une très importante condensation de la vapeur s'est produite sur le col du ballon car la température externe était beaucoup plus faible que la température interne.

Il est certain que si le mercure est peu volatil en milieu sulfurique (\*) cette action n'a pu que diminuer considérablement la quantité du mercure dans le distillat. Du moins, cette expérience montre qu'en milieu sulfurique le mercure est très peu volatil.

Ces expériences n'expliquent pas du tout les grandes pertes constatées durant les minéralisations sulfonitriques ainsi que durant les minéralisations au chlore naissant.

(\*) Pour permettre l'ébullition sans soubresaut de la solution sulfurique, on place un tube plongeant au milieu de la solution bouillante amenant un lent courant d'air. Cet air permet une ébullition continue sans aucun danger de retard à l'ébullition.

Nos expériences en étaient restées là, lorsque nous avons eu connaissance d'un très important mémoire de F.-L. KOZELKA paru en juillet 1947 dans l'« *Industrial and Engineering Chemistry* » (*Analytical Edition*), p. 494 à 496. Cet auteur est arrivé à distiller quantitativement le mercure dissous dans l'acide sulfurique bouillant en présence de sulfate d'ammonium en l'entraînant par un courant de chlore.

Nous avons donc étudié l'influence que peut avoir ce métalloïde dans cette distillation.

Dans une première expérience, nous avons porté à l'ébullition 1 g de bichlorure de mercure dissous dans 100 g d'acide sulfurique.

Nous avons observé que le bichlorure de mercure se sublime en abondance au début du chauffage sans l'aide d'un courant de chlore et nous avons ainsi volatilisé 170 mg soit 17 pour 100 du bichlorure de mercure mis en œuvre : la sublimation du mercure s'est alors complètement arrêtée et il n'a plus été possible de le volatiliser, même par passage d'un courant de chlore.

Nous pensons que dans la première partie de cette expérience, une fraction du chlorure mercurique s'est échappée en nature et qu'elle a été entraînée par l'acide sulfurique en même temps que l'acide chlorhydrique provenant de la décomposition du chlorure mercurique par l'acide sulfurique. Le mercure qui restait dans l'acide sulfurique se trouve sous forme de sulfate mercurique et nous avons vu que sous cette forme il n'est pas volatil. Notre expérience montre qu'un courant de chlore n'est pas capable, même dans ces conditions, de transformer le sulfate mercurique en bichlorure volatil.

Nous pouvons noter que dans la première partie de cette expérience, pendant laquelle 20 g 09 ont entraîné 150 mg de chlorure mercurique, la constante de volatilité du chlorure mercurique s'est élevée pendant la distillation de cette fraction à 0,78.

Nous avons refait l'expérience dans les mêmes conditions avec toutefois cette différence que nous avons ajouté aux 100 g d'acide sulfurique contenant 1 g de chlorure mercurique, 25 g de sulfate d'ammonium. Dans ces conditions, nous avons observé une augmentation considérable de la volatilité du mercure puisque dans un courant de chlore la constante de volatilité du bichlorure s'est élevée à 1,45. Le sulfate d'ammonium a donc eu une action importante sur cette volatilisation, peut-être par élévation du point d'ébullition ou pour une raison chimique que nous n'avons pas su éclaircir.

Nous avons voulu ensuite examiner l'action du chlore, avec ou sans chlorure d'ammonium, sur la volatilité du chlorure mercurique en solution chlorhydrique. Une solution de chlorure mercurique dans 100 g d'acide chlorhydrique de ROSCOET ne cède pas de mercure à la vapeur qu'elle émet à la pression normale.

L'addition de 25 g de chlorure d'ammonium à cette solution ne favorise pas le départ du mercure dans la vapeur qui reste exempte de ce métal.

Le passage d'un courant de chlore dans cette solution en pleine ébullition n'a pas entraîné ce métal dans la vapeur.

D'autres expériences faites en distillant une solution de bichlorure de mercure à 1 pour 100 en présence de 10 pour 100 de chlorure d'ammonium,

avec ou sans addition d'acide chlorhydrique (ajouté à la dose de 1 g d'acide chlorhydrique pour 100 g de solution), nous ont montré que, dans aucune de ces conditions, le mercure ne passait dans la vapeur.

Que devons-nous penser de la volatilité du nitrate mercurique en solution aqueuse ?

Étant donné que le nitrate mercurique subit une forte hydrolyse au moment où on le prépare, nous avons préparé la solution de ce sel en saturant d'oxyde mercurique une solution diluée d'acide nitrique portée à la température d'ébullition durant 20 minutes. L'excès d'oxyde mercurique a été éliminé par filtration à chaud sur amiante. Cette solution a été titrée avant son emploi.

La distillation de ce nitrate mercurique nous a montré la faible volatilité de ce corps en solution aqueuse et nitrique, la quantité d'acide nitrique étant juste nécessaire pour éviter l'hydrolyse du sel dissous.

La valeur de la constante de volatilité est égale à 0,000004, soit une valeur beaucoup plus petite que pour le chlorure mercurique, ce qui n'est pas surprenant.

La distillation des solutions de différents sels de mercure dans différents solvants nous a donc montré qu'il n'est pas facile de distiller le mercure lorsqu'il est dissous sous forme de sels. Nous nous sommes alors demandé s'il était plus facile d'entraîner le mercure lorsqu'un composé mercuriel insoluble était en suspension dans l'eau.

Il est facile de calculer l'entraînement du mercure métallique à la température de l'ébullition lorsque l'on fait bouillir du mercure avec de l'eau. A 100° la tension de vapeur du mercure est de 0 mm 28. La quantité de mercure que nous trouvons dans 1 g d'eau sera de :  $\frac{0,28}{760} \times \frac{200}{760} = 0,0041$  soit 4 g 10 par kilogramme d'eau (1).

Nous avons affaire, dans le cas d'un mélange eau et mercure, au cas de la distillation de deux liquides non miscibles ; la composition du distillat est donc indépendante de la proportion respective des deux phases liquides.

La volatilité du mercure paraîtra donc très élevée lorsqu'il s'agira d'une grande dilution du mercure dans l'eau, tout le mercure ayant rapidement distillé lorsqu'il n'y en a que des traces en suspension dans l'eau.

Cette volatilité, au contraire, sera proportionnellement faible lorsqu'on mélange beaucoup de mercure à un peu d'eau (il est bien entendu que, quand nous disons beaucoup, il s'agit en réalité de quelques grammes de mercure dans un litre d'eau).

Les expériences que nous avons faites pour mesurer la concentration du mercure dans le distillat obtenu à partir d'un mélange d'eau et de mercure métallique ne nous ont pas donné les résultats attendus par le calcul théorique ci-dessus.

(1) BERTHELOT. *Ann. Chim. Phys.*, 1863, 4<sup>e</sup> S, I, p. 384.

NAUMANN. *B. D. Che. G.*, 1877, 10, p. 1421.

CHARABOT et ROCHEROLLES. *Bull. Soc. Chim.*, 1904, 31, 3<sup>e</sup> S, p. 533.

| Constitution de la suspension en g<br>de mercure par kg d'eau | Constitution de la vapeur en g<br>de mercure par kg d'eau |
|---------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|
| 20 g                                                          | 0 g 13                                                    |
| 500 g                                                         | 0 g 52                                                    |
| 6 g 7                                                         | 0 g 30                                                    |
| 14 g                                                          | 0 g 70                                                    |

D'après les pressions et les densités de vapeur de ces deux substances mélangées, il faudrait qu'il y eût 4 g 100 de mercure pour 1 kg d'eau. Nous voyons que dans ces expériences la vapeur est loin d'être saturée de mercure.

La distillation d'une suspension d'oxyde mercurique a ensuite été réalisée en faisant distiller une solution à 1 pour 100 de chlorure mercurique additionnée d'une quantité de soude un peu supérieure (1/10 en plus) à la quantité de soude strictement nécessaire pour précipiter le mercure mis en œuvre.

Les quantités de mercure qui ont distillé ont été toujours appréciables, mais très faibles, puisqu'elles ont atteint 0 mg 26. exprimé en mercure métal, par kilo de vapeur.

L'oxyde de mercure est donc environ 1.000 fois moins volatil que le mercure à 100°.

Que fait le chlorure mercurieux lorsqu'on fait bouillir une suspension de ce produit dans l'eau ?

Nous avons distillé une suspension de protochlorure de mercure à 5 pour 1.000 (600 cm<sup>3</sup>). Le distillat contenait en moyenne une quantité de chlorure mercurieux qui, exprimée en mercure, s'est élevée à 163 mg par kilogramme d'eau.

Le chlorure mercurieux est donc un composé relativement volatil comme il fallait s'y attendre, étant donné ce que l'on sait sur sa préparation. Sa volatilité est donc, en suspension aqueuse, du même ordre de grandeur que celle du mercure métal en suspension aqueuse.

### En résumé.

La constante de volatilité du chlorure mercurique en solution aqueuse est de 0,0075 (solution diluée M/1.00 à M/2).

La présence d'acide chlorhydrique diminue cette volatilité à partir d'une concentration égale à celle du mercure (une molécule pour une molécule). Cette volatilité décroît jusqu'à devenir nulle dans l'acide chlorhydrique concentré à 20 pour 100.

La constante de volatilité du nitrate mercurique est de 0,000004.

Le sulfate mercurique en solution sulfurique n'est pas volatil.

Le chlorure mercurique en solution sulfurique, en présence de sulfate d'ammonium et d'un courant de chlore, est au contraire extrêmement volatil puisque la constante de volatilité atteint 1.45 dans les conditions optima.

Lorsque le mercure métal se trouve mélangé à l'eau, la vapeur émise par la solution contient des quantités de mercure qui varient de façon très importante avec les conditions, vraisemblablement parce que la solution n'est pas saturée de vapeurs de mercure; la concentration a atteint au maximum 0 g 70 par kilogramme d'eau dans nos expériences.

Le chlorure mercurieux en suspension aqueuse a une volatilité du même ordre tandis que l'oxyde mercurique est environ 1.000 fois moins volatil.

Nous voyons donc que le mercure est en général peu volatil en solution et qu'en présence d'acide chlorhydrique ou d'un chlorure en concentration suffisante sa volatilité est annulée, probablement par formation d'un composé chloromercurique.

Il est tout à fait remarquable d'observer la grande augmentation de volatilité produite par le passage d'un courant de chlore en présence d'un sel d'ammonium lorsqu'il s'agit d'une solution sulfurique.

Les grandes pertes de mercure produites au cours d'une destruction de matière organique sont donc la conséquence, non pas tellement d'une volatilité considérable des sels de mercure, mais de certaines réactions chimiques produites au cours de la destruction ou de la réalisation de certaines conditions physiques particulièrement favorables au départ du mercure.

## CHAPITRE IV

### PERTES DE MERCURE PENDANT LES ÉVAPORATIONS DES SOLUTIONS

Au cours des opérations analytiques, il arrive fréquemment que l'on ait à évaporer les solutions en vue de leur concentration ou même de leur dessiccation.

Les évaporations se font soit au bain-marie, soit à la température ordinaire, soit même à feu nu.

Quelles sont les pertes qui peuvent se produire dans ces conditions ?

#### Evaporation à température ordinaire.

Dans une première série d'expériences nous avons abandonné les capsules contenant les solutions mercurielles à la température du laboratoire à l'abri des poussières :

10 cm<sup>3</sup> d'une solution à 1 pour 100 contenant 100 mg de bichlorure de mercure n'ont pas perdu de mercure après 5 et 12 jours d'abandon dans le laboratoire. Cette fixité du poids est établie à 0 mg 5 près.

#### Evaporation à 100°.

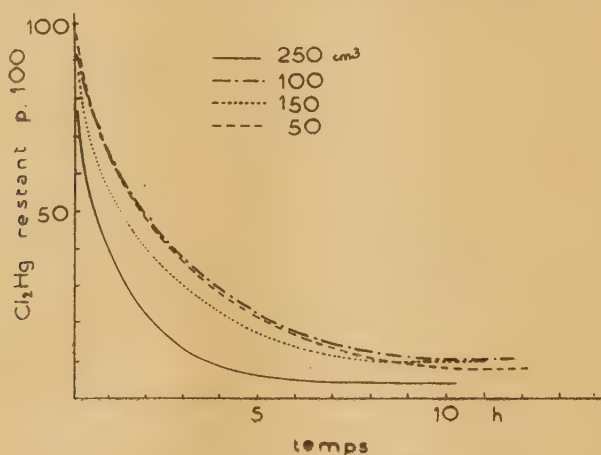
Nous avons fait de nombreuses déterminations soit au bain-marie bouillant, soit à l'étuve à 100° en faisant varier les récipients, la concentration des solutions, en présence ou en l'absence d'acides minéraux forts.

De ces très nombreuses expériences nous n'avons extrait que les plus caractéristiques qui sont résumées dans les graphiques ci-dessous.

L'origine des temps sur ces graphiques est le moment où le résidu est sec dans la capsule.

La durée d'évaporation de la solution est comprise entre 15 minutes et 1 h. 30 au bain-marie, 1 h. 25 et 7 heures à l'étuve, selon le diamètre des récipients et leur nature. Durant l'évaporation de l'eau, il ne s'est pratiquement pas volatilisé de mercure comme nous l'a montré la pesée du résidu de bichlorure de mercure laissé. Nous savons d'ailleurs, par la distillation des solutions de bichlorure de mercure, que les pertes de mercure sont très faibles pendant cette distillation.

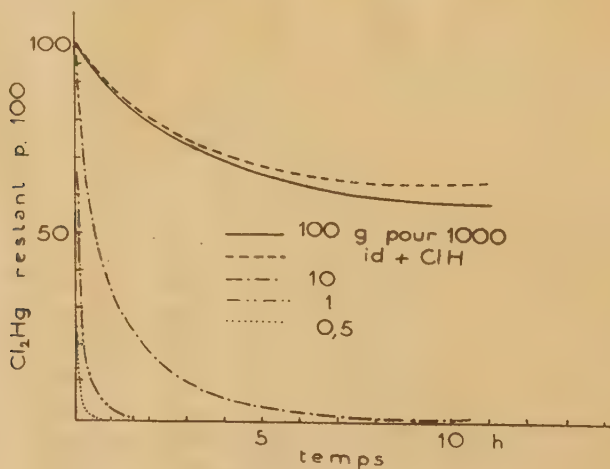
Nous observons que le pourcentage de mercure volatilisé est d'autant plus grand que le récipient est plus vaste, ce qui est évident puisque dans ces conditions la couche du chlorure mercurique est plus mince.



Courbes n° 1

Evaporation au bain-marie de 10<sup>3</sup> cm<sup>3</sup> de solution de chlorure mercurique à 1 pour 100 dans des béciers (forme basse) de grandeurs diverses

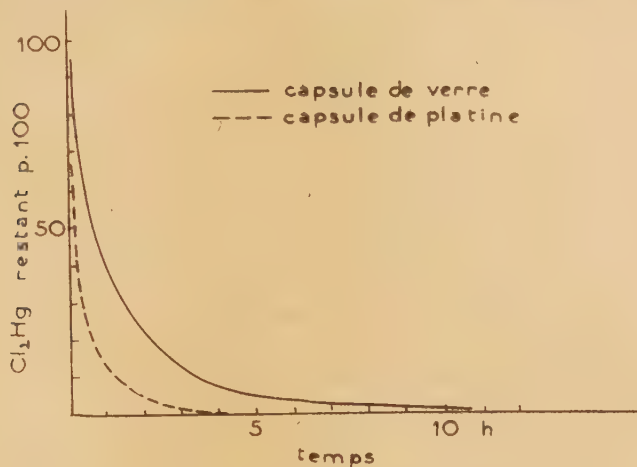
Nous remarquons que le pourcentage du mercure volatilisé est d'autant plus grand, pour la même durée, que nous mettons moins de sel en expérience ce qui montre que, dans ces phénomènes d'évaporation, la quantité de mercure qui se volatilise par unité de temps et unité de surface est à peu près constante.



Courbes n° 2

Evaporation au bain-marie de 10 cm<sup>3</sup> de solution de chlorure mercurique de titres divers dans une capsule cylindrique de 67 mm de diamètre à fond plat

La volatilisation est plus rapide dans un récipient métallique que dans un récipient de verre.

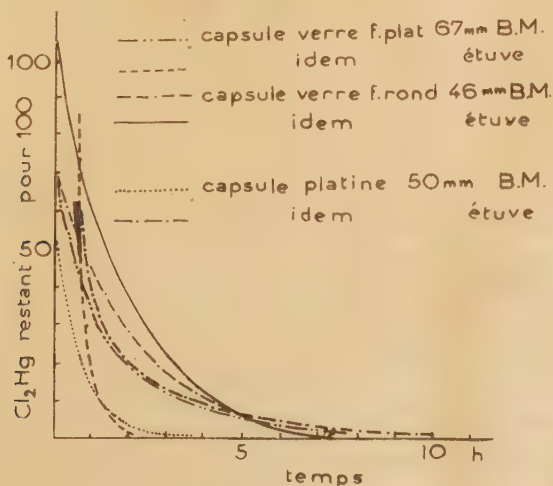


Courbes n° 3

Evaporation au bain-marie de 10 cm<sup>3</sup> de solution de chlorure mercurique à 1 pour 100 dans des capsules de 67 mm de diamètre de nature diverse

Nous remarquons, dans le cas de l'évaporation dans les béciers, qu'il reste toujours une petite quantité de mercure qui ne se volatilise pas (voir graphique 1). Cela est dû à la petite quantité de bichlorure de mercure qui se sublime et qui s'est condensée sur les parois verticales non chauffées.

Nous notons qu'en étuve l'évaporation est un peu plus lente qu'au bain-marie bouillant, ce qui nous paraît dû à ce que sur un bain-marie les courants d'air sont plus actifs que dans une étuve.



Courbes n° 4

Comparaison entre l'étuve et le bain-marie; évaporation de 10 cm<sup>3</sup> de solution de chlorure mercurique à 1 pour 100 dans des capsules diverses

Toutes ces expériences ont été refaites dans une autre série en ajoutant aux 10 cm<sup>3</sup> de chlorure mercurique 1 cm<sup>3</sup> d'acide chlorhydrique concentré.

Une autre série a comporté l'addition de 1 cm<sup>3</sup> d'acide nitrique pour 10 cm<sup>3</sup> de solution de chlorure mercurique.

Ces deux séries d'expériences nous ont donné des courbes d'évaporation du bichlorure de mercure sensiblement identiques à celles que nous avaient données les solutions aqueuses pures, ce qui n'est pas surprenant puisque ces deux acides ont été très rapidement évaporés en même temps que les dernières traces d'eau. On note cependant une volatilisation légèrement ralentie en milieu chlorhydrique si la surface d'évaporation est petite et légèrement accélérée en milieu nitrique et en milieu chlorhydrique lorsqu'on utilise des récipients présentant une grande surface d'évaporation.

Du moins, les expériences montrent qu'il ne s'est pas formé d'anion chloromercurique fixe non dissociable par la chaleur.

Le nitrate mercurique en solution aqueuse n'est que faiblement volatilisé par chauffage prolongé au bain-marie bouillant, ce qui ne doit pas nous étonner d'après la valeur de sa constante de volatilité.

Le cyanure mercurique, en solution aqueuse pure ou en présence d'un centimètre cube d'acide nitrique concentré, n'est sensiblement pas volatilisé par chauffage au bain-marie, mais par addition d'un centimètre cube d'acide chlorhydrique concentré à la solution aqueuse, nous obtenons des courbes de volatilisation identiques à celles du bichlorure de mercure dans les récipients correspondants. Le cyanure mercurique non volatil est donc intégralement transformé en bichlorure volatil.

Comment se comporte une suspension aqueuse de chlorure mercurique durant un séjour prolongé sur le bain-marie?

Après évaporation de l'eau, les pertes de poids enregistrées sont peu importantes et beaucoup plus faibles qu'avec le chlorure mercurique.

### **Evaporation à 80-90°.**

Dans les évaporations précédentes, nous avons porté à siccité nos solutions mercurielles et poursuivi la sublimation du bichlorure de mercure à la température de 100° bien au delà de cette siccité. Dans ces conditions, le bichlorure de mercure s'est progressivement totalement sublimé. Dans le but de rechercher s'il n'est pas possible de concentrer une solution sans perdre de mercure, nous avons essayé d'évaporer des solutions mercurielles de titres divers sans atteindre la siccité et à température notablement inférieure à 100°. Nous avons réalisé cette évaporation en mettant 100 cm<sup>3</sup> de solution mercurielle dans une capsule de 125 cm<sup>3</sup> à fond plat en Pyrex (diamètre = 107 mm). Cette capsule est placée sur un disque de tôle de 2 millimètres d'épaisseur percé d'un trou central de 4 centimètres de diamètre de manière à ce que la flamme ou les gaz chauds ne viennent jamais en contact avec les parois de verre non recouvertes par le liquide. Le chauffage est réalisé avec une toute petite flamme réglée de manière à ce que la température atteigne 80 à 90° à laquelle l'évaporation se poursuit régulièrement et sans ébullition.

Le volume a été ainsi réduit à une valeur comprise entre 7 et 12 grammes : par la suite, le mercure restant a été dosé sous forme de sulfure mercurique ou d'iodomercurate pour les très faibles doses.

Dans les conditions de concentration dans lesquelles nous avons opéré, le calcul montre qu'il devrait rester dans la capsule les 98,4 pour 100 du chlorure mercurique mis en œuvre au moins. En effet, dans la distillation d'une masse  $M_1$  de solution jusqu'à ce qu'il reste la masse  $M_2$ , la quantité de substance volatile initiale dissoute  $A_1$  est réduite à  $A_2$  à la fin de l'évaporation.

Ces quantités sont reliées par la relation bien connue :

$$\frac{A_2}{A_1} = \left( \frac{M_2}{M_1} \right)^K$$

où  $K$  est égal ici au plus à 0,007; nous disons au plus car cette valeur est valable pour les solutions à 100° or. notre évaporation se fait à une température notablement inférieure à ce chiffre.

$$\begin{aligned} M_2 &= 10 \\ M_1 &= 100 \\ \left( \frac{M_2}{M_1} \right)^{0,007} &= 0,984 \end{aligned}$$

Les résultats des expériences sont absolument différents de ceux qui pouvaient être prévus par le calcul, les quantités de mercure volatilisées étant de beaucoup supérieures à ce qui avait été prévu comme le montre le tableau suivant :

| Titre de la solution initiale<br>(en mg de $\text{Cl}_2\text{Hg}$ pour 100 g<br>de solution) | Perte de chlorure mercurique |           |
|----------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------|-----------|
|                                                                                              | en mg                        | pour cent |
| 50                                                                                           | 2,4                          | 4,8       |
| 40                                                                                           | 2,12                         | 5,3       |
| 30                                                                                           | 1,85                         | 6,2       |
| 20                                                                                           | 1,25                         | 6,25      |
| 15                                                                                           | 1,20                         | 8         |
| 10                                                                                           | 1,10                         | 11        |
| 5                                                                                            | 0,97                         | 19,4      |
| 1                                                                                            | 0,350                        | 35        |
| 0,750                                                                                        | 0,150                        | 20        |
| 0,500                                                                                        | 0,500                        | 100       |

Qu'est devenu le mercure durant cette évaporation?

Nous nous sommes rendu compte que la majeure partie du mercure perdu était en réalité restée sur les parois de la capsule d'où nous avons pu ultérieurement le reprendre en lavant les parois de cette capsule avec de l'eau chlorhydrique d'abord, avec de l'eau de brome ensuite. En tenant compte du mercure laissé sur les parois de la capsule, les pertes que l'on constate sont beaucoup plus faibles et pratiquement nulles pour des quantités de mercure supérieures à 10 mg. C'est ainsi par exemple que, volatilisant 100 g d'une solution contenant 50 mg de chlorure mercurique, nous avons trouvé 49 mg 450 dans les 12 g de solution restante, 300 ont été

récupérés en lavant la capsule avec de l'eau chlorhydrique et 150 ont été récupérés par la suite en lavant la capsule avec de l'eau bromée.

En conséquence, nous pouvons affirmer que la plus grande partie des pertes constatées durant ce mode d'évaporation est due, non pas tellement à la distillation de la solution, mais bien plus à un dépôt du mercure sous une forme peu soluble dans l'eau telle qu'un oxychlorure ou un sel mercurieux ou même du mercure réduit.

Nous avons fait d'autres expériences d'évaporation selon les mêmes modalités mais en ajoutant 1 cm<sup>3</sup> d'acide chlorhydrique pur du commerce aux 100 cm<sup>3</sup> de solution mis à dessécher.

| Titre de la solution initiale<br>(en mg de Cl <sub>2</sub> Hg pour 100 g<br>de solution) | Perte de chlorure mercurique |           |
|------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------|-----------|
|                                                                                          | en mg                        | pour cent |
| 10                                                                                       | 0,52                         | 5,2       |
| 1                                                                                        | 0,055                        | 5,5       |
| 0,750                                                                                    | 0,050                        | 6,6       |
| 0,500                                                                                    | 0,15                         | 30        |

L'évaporation devra de préférence être faite en milieu chlorhydrique puisque les pertes sont nettement plus faibles dans ces conditions. D'une part, parce qu'il se forme l'anion chloromercurique non volatil et ensuite parce qu'il n'y a plus de phénomène d'hydrolyse générateur de précipités mercuriels plus ou moins volatils.

## CONCLUSION

Dans ce travail, nous avons commencé par étudier et par rechercher quelle était la méthode de dosage du mercure dans différentes conditions et à différentes concentrations qui devait être préférée à toute autre.

Nous avons donné la préférence au dosage pondéral du mercure sous forme de sulfure de mercure pour les doses fortes et moyennes et pour le dosage des traces les plus faibles. nous avons choisi la méthode néphélogéométrique dans laquelle on dose le mercure sous forme d'iodomercurate de strychnine.

Nous avons déterminé la volatilité du chlorure mercurique en solution aqueuse; la vapeur est 0,0075 fois moins concentrée que le liquide.

La présence d'acide chlorhydrique diminue cette volatilité et elle devient nulle dans l'acide chlorhydrique concentré. On doit penser qu'il se forme un anion chloromercurique non volatil.

En milieu nitrique, les solutions de nitrate mercurique cèdent une partie de leur mercure à la vapeur. La constante de volatilité s'élève à 0,000004. La présence d'une forte quantité d'acide nitrique n'a aucune tendance à diminuer cette volatilité, bien au contraire.

En milieu sulfurique, les résultats que nous avons obtenus dans différentes conditions sont très variables :

Le sulfate mercurique en milieu sulfurique n'est pas du tout volatil.

Le bichlorure de mercure dissous dans l'acide sulfurique s'échappe en partie, seulement au début de l'ébullition de la solution sulfurique. La quantité de mercure ainsi perdue augmente lorsqu'on ajoute un sulfate métallique qui élève le point d'ébullition,

Cette volatilité devient très importante lorsqu'on ajoute du sulfate d'ammonium en même temps que l'on fait passer un courant de chlore puisque, dans ces conditions, la constante de volatilité est supérieure à 1. KOZELKA a même pu ainsi obtenir l'entraînement de la totalité du mercure. Pour notre part, nous n'avons pas réussi cet entraînement quantitatif. La présence d'un réducteur dans une solution sulfurique de bichlorure de mercure augmente beaucoup le départ de ce métal.

Ces expériences montrent bien que pour arriver à volatiliser la totalité du mercure en vue de son extraction d'un milieu complexe, c'est en milieu sulfurique, en présence d'un sel d'ammonium, d'un sulfate et d'un courant de chlore qu'il faut se placer, mais la technique de KOZELKA mérite quelques perfectionnements.

Au contraire, lorsque l'on veut éviter toute perte du mercure d'une solution, il faut se placer en milieu fortement chlorhydrique de manière

à transformer tout le mercure en anion chloromercurique non volatil. A ce titre, la modification d'OGIER à la méthode FRÉSÉNIUS et BABO nous paraît malheureuse et nous préférons, par principe, l'addition préalable d'acide chlorhydrique à la bouillie viscérale. Dans ces conditions, le mercure n'est pas du tout volatil et il ne doit pas y avoir de pertes même en présence d'un courant de chlore.

Nous avons étudié les pertes de mercure qui surviennent au cours d'évaporations de solutions mercurielles diverses dans différentes conditions :

A froid, les pertes sont nulles ;

A chaud, et même lorsqu'on n'arrive pas à dessécher complètement la solution, il y a des pertes très appréciables ; ces pertes sont d'autant plus importantes (en valeur relative) qu'il y a moins de mercure. Ces pertes sont d'ailleurs dues, pour la plus grande partie, au dépôt de mercure métallique ou de sels mercuriels insolubles sur les parois de la capsule pendant cette évaporation.

Lorsque l'on poursuit l'évaporation des solutions mercurielles bien au-delà de la siccité à la température de 100°. ces sels se subliment progressivement en totalité ; cette volatilisation est d'autant plus rapide que la surface évaporatrice est plus grande et qu'on met moins de sel mercuriel, résultat auquel on devait s'attendre.

# TABLE DES MATIÈRES

|                    |    |
|--------------------|----|
| AVANT-PROPOS ..... | 9  |
| INTRODUCTION ..... | 11 |

## CHAPITRE PREMIER

### Dosage du mercure

|                                                                  |    |
|------------------------------------------------------------------|----|
| I. — Etude du dosage du mercure-II .....                         | 13 |
| Dosage des quantités de mercure supérieures au milligramme ..... | 13 |
| Dosage des quantités de mercure inférieures au milligramme ..... | 15 |
| Conclusion .....                                                 | 23 |
| II. — Etude du dosage du mercure-I .....                         | 24 |

## CHAPITRE DEUXIÈME

|                                 |    |
|---------------------------------|----|
| Expériences préliminaires ..... | 27 |
|---------------------------------|----|

## CHAPITRE TROISIÈME

### Distillation des solutions mercurielles

|                                                                                                                                |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Mesure de la volatilité des sels de mercure en solutions diluées dans différentes conditions et dans différents solvants ..... | 31 |
| Méthode de mesure .....                                                                                                        | 31 |
| Résultats des mesures .....                                                                                                    | 36 |
| Conclusion .....                                                                                                               | 41 |

## CHAPITRE QUATRIÈME

### Pertes de mercure pendant les évaporations des solutions

|                                           |    |
|-------------------------------------------|----|
| Evaporation à température ordinaire ..... | 43 |
| Evaporation à 100° .....                  | 43 |
| Evaporation à 80-90° .....                | 46 |
| CONCLUSION .....                          | 49 |

En ma qualité de Censeur de tour  
j'ai lu la thèse ayant pour titre :

« Recherches sur la volatilité des sels  
de mercure. »

par Mlle Paule HORTALA

Je pense que la Faculté peut en  
permettre l'impression.

*Montpellier, le 9 mars 1948.*

*Le Professeur,*

P. JAULMES

VU :

*Montpellier, le 9 mars 1948*

*Pour le Doyen,*

*L'Assesseur,*

P. JAULMES

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

*Montpellier, le 10 mars 1948*

• *Le Recteur,*

P. GUILLON



